Über die Einwirkung von Sulfiden und Aminen auf Schwefelsäurechloride

Otto Scherer

1962

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON SULFIDEN UND AMINEN AUF SCHWEFELSÄURECHLORIDE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Otto Scherer

Amberg

1962

R. GAY
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16 MAI 1962

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1960 bis Januar 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt

bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Seine allzeit gern gewährte Unterstützung, sein großes Interesse sowie seine wertvollen Anregungen waren für das Gelingen der Arbeit von entscheidender Bedeutung.

Gleichfalls danken möchte ich dem Institutsvorstand

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0021

Inhaltsübersicht

Seite

A. Aufgabenstellung 1

B. Beschreibung der Ergebnisse 2

I. Literatur und Allgemeines 2

II. Eigene Untersuchungen 5

1. Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserhaltigem Natriumsulfid im Molverhältnis 2:1 bei +20°C und absolutem Methanol als Lösungsmittel 5

2. Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit $Na_2S \cdot 2\ H_2O$ 6

3. Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid 7

a. im Molverhältnis 2:1 bei +20°C in Methanol 7

b. im Molverhältnis 2:1 bei 0°C in Methanol 8

c. im Molverhältnis 3:1 bei 0°C in Methanol 8

d. im Molverhältnis 2:1 bei -30°C in Methanol 8

4. Umsetzung von Natriumsulfid mit Dimethylsulfamidsäurechlorid 9

a. bei +20°C im Molverhältnis 1:2 in Methanol 9

b. bei -40°C im Molverhältnis 1:2 in Methanol 10

c. bei +20°C im Molverhältnis 1:2 in Benzol 10

5. Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit Chlorsulfonsäure 11

6. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Dimethylaminhydrochlorid 11

a. bei +10°C ohne Lösungsmittel 11

b. bei +10°C im Molverhältnis 1:1 in Äther 12

c. bei +2°C im Molverhältnis 1:1 in Benzol 12

d. bei -60°C im Molverhältnis 1:1 in Chloroform 14

7. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Diäthylaminhydrochlorid 14

8. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylaminhydrochlorid 16

9. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Dimethylaminhydrochlorid 17

Seite

10. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Diäthylaminhydrochlorid . 18
11. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Cyclohexylamin-hydrochlorid 18
12. Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Diäthylamin 19
13. Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Cyclohexylamin 20

III. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit aliphatischen und aromatischen primären und sekundären Aminen 20
1. Umsetzung von Anilin mit Disulfurylchlorid 21
2. Umsetzung von Cyclohexylamin mit Disulfurylchlorid 22
a. bei +2°C im Molverhältnis 4:1 in Benzol 22
b. und c. bei +2°C im Molverhältnis 6:1 in Benzol 23
d. bei -60°C im Molverhältnis 4:1 in Toluol 26
3. Umsetzung von Benzylamin mit Disulfurylchlorid 26
4. Umsetzung von Diphenylamin mit Disulfurylchlorid 27
5. Umsetzung von N-Methylanilin mit Disulfurylchlorid 27
6. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin in Toluol bei -60°C im Molverhältnis 1:2 28
7. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin 28
a. bei +2°C in Benzol im Molverhältnis 1:2 28
b. bei -60°C in Toluol im Molverhältnis 1:2 29
8. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Diäthylamin in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 1:2 30

IV. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit silylsubstituierten Amiden . . 30
1. Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Disulfurylchlorid in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 2:1 30
2. Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Schwefeltrioxyd 32
a. in Xylol bei -30°C 32
b. ohne Lösungsmittel 32
3. Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Sulfurylchlorid bei +2°C in Benzol im Molverhältnis 2:1 33

C. Beschreibung der Versuche 35
I. Darstellung der Ausgangsmaterialien 35
II. Analytische Verfahren 38
III. Durchführung der Versuche 40
D. Zusammenfassung 83
E. Literaturverzeichnis 87

A. Aufgabenstellung

Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, einerseits die Existenzmöglichkeit eines substituierten Diamids der Trithionsäure, sowie andererseits die substituierter Disulfamide und Disulfamidsäurechloride zu überprüfen.

Zu diesem Zweck sollten die Säurechloride der Amidoschwefelsäure und der Dischwefelsäure mit Sulfiden, Aminen bzw. Aminhydrochloriden und Silylaminen umgesetzt werden.

Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen beschrieben.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Literatur und Allgemeines

Während H. BUNTE [1] bereits 1874 das Natriumsalz des Thioschwefelsäure-äthylesters beschrieb, 1930 P. BAUMGARTEN [2] Arylthioschwefelsäure durch direkte Sulfonierung des Thiophenols mittels N-Pyridiniumsulfonsäure

$$C_6H_5SH + C_5H_5\overset{+}{N}SO_2O^- \longrightarrow C_6H_5SSO_3(C_5H_5NH) \qquad (1)$$

darstellte, und 1958 M. SCHMIDT [3] den Dimethylester der Thioschwefelsäure wie folgt erhielt:

$$HSSO_2OH + 2\,|\bar{C}H_2\text{-}\overset{+}{N}\equiv N| \longrightarrow CH_3S\text{-}SO_2\text{-}OCH_3 + 2\,N_2, \qquad (2)$$

sind Literaturhinweise über Substitutionsprodukte der Polythionsäuren nur in der neueren Literatur von O. FOSS [4] angegeben. Als einziges Derivat wurde von ihm der Tetrathionsäure-Dimethylester wie folgt dargestellt:

$$2\,CH_3OSO_2Na + S_2Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl + CH_3O\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}S\text{-}SO_2\text{-}OCH_3 \qquad (3)$$

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [5] untersuchte ich die Existenzmöglichkeit einer Amidothioschwefelsäure. Es stellte sich dabei heraus, daß sowohl Amidothioschwefelsäure:

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl + H_2S \longrightarrow H_2N\text{-}SO_2\text{-}SH + HCl \qquad (4)$$

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}SH \longrightarrow NH_3 + SO_2 + S$$

als auch Dimethylamido-thioschwefelsäure:

$$(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl + NaSH \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}SH + NaCl \qquad (5)$$

$$(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}SH \longrightarrow (CH_3)_2NH + SO_2 + S$$

thermisch instabil sind, und nach den Gleichungen (4) und (5) zerfallen.

J. W. DÖBEREINER [6], E. SERTURNER [7] und A. ROSE [8] versuchten zu Anfang des 19. Jahrhunderts, Disulfurylchlorid (Pyrosulfurylchlorid) durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Natriumchlorid bei verschiedenen Temperaturen dar-

zustellen. Keinem gelang dabei die Darstellung von Disulfurylchlorid. A. ROSE konnte das Natriumsalz der Chlorsulfonsäure auf diese Weise erstmals darstellen.

A. ROSENSTIEHL [9] hielt die durch Einwirken von geschmolzenem Natriumchlorid auf Schwefeltrioxyd und anschließendes Rektifizieren des Destillats über geschmolzenem Natriumchlorid dargestellte Flüssigkeit für Disulfurylchlorid. Sie bestand aber zum größten Teil aus Chlorsulfonsäure.

Als erster hatte 1838 A. ROSE [10] Disulfurylchlorid in Händen. Er leitete Schwefeltrioxyd bei niedrigen Temperaturen durch Schwefelmonochlorid. Bei der fraktionierten Destillation erhielt er eine Flüssigkeit (Sdp. 145°C), die sich mit Wasser langsam zersetzte.

In den folgenden Jahren setzte nun eine Flut von Veröffentlichungen über die Darstellung von Disulfurylchlorid ein.

P. SCHÜTZENBERGER [11] beschrieb 1869 zum ersten Male Tetrachlorkohlenstoff als Chlorierungsmittel.

J. PRUDHOMME [12] untersuchte die Einwirkung von Hexachloräthan auf Schwefeltrioxyd.

M. D. KONOWALOW [13] gelang 1883 durch Verbesserung des Verfahrens von SCHÜTZENBERGER die Darstellung von reinem Disulfurylchlorid. W. PRANTL und P. BORINSKI [14], sowie C. R. SANGER und E. R. RIEGEL [15] arbeiteten 1909 bzw. 1912 das heute gängigste Verfahren zur Darstellung von Disulfurylchlorid aus.

Wurden einerseits die Eigenschaften des Disulfurylchlorids eingehend beschrieben, so finden sich andererseits in der Literatur nicht allzuviele Hinweise auf das Reaktionsvermögen des Disulfurylchlorids.

K. HEUMANN und P. KÖCHLIN [16] geben 1883 an, daß Disulfurylchlorid auf Schwefel, Selen, Phosphor, Antimon, Eisen, Kupfer und Zink chlorierend wirkt.

Die gleiche Tatsache beschreibt 1891 E. H. ARMSTRONG [17].
A. STÄHLER und E. SCHIRM [18] erhielten bei der Einwirkung von Disulfurylchlorid auf Phosphortrichlorid in der Kälte Phosphoroxichlorid und Schwefeldioxyd.

Die erste Abhandlung über die Einwirkung von Disulfurylchlorid auf organische Verbindungen schrieben 1921 W. STEINKOPF und K. BUCHHEIM [19].
Sie untersuchten die Einwirkung von Disulfurylchlorid auf Toluol. Ohne Kataly-

sator begann die Reaktion bei 60°C, mit Aluminium-(III)chlorid als Katalysator bei -5 bis 0°C. Als Reaktionsprodukte erhielten sie:
p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolchlorid, Dichlortoluol und Monochlorditolylsulfon.

V. GRIGNARD und P. MURET [20] erwähnen 1921, daß reines Disulfurylchlorid beim Erhitzen auf 450°C in Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Chlor zerfällt, die Reaktion aber nicht reversibel ist. A. ENGELBRECHT [21] stellte Disulfurylchlorofluorid (S_2O_5ClF) aus Disulfurylchlorid und Silberfluorid dar:

$$S_2O_5Cl_2 + AgF \xrightarrow{80\text{-}90^0C} S_2O_5ClF + AgCl \qquad (6)$$

E. HAYEK [22] beschreibt 1952 die Einwirkung von Disulfurylchlorid auf Ammoniak und Anilin. Er erhielt im ersten Falle das Diammoniumsalz des Disulfamids:

$$S_2O_5Cl_2 + 6\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)NH\text{-}S_2O_5\text{-}NH(NH_4) + 2\ NH_4Cl \qquad (7)$$

dessen Existenz nach neueren Arbeiten von R. APPEL [23,24], sowie von H. A. LEHMANN [25] als nicht gesichert gilt.
APPEL erhielt bei der Umsetzung von Trisulfurylfluorid mit Ammoniak folgende Produkte:

$$2\ S_3O_8F_2 + 10\ NH_3 \longrightarrow \underset{(I)}{H_2N\text{-}SO_2\text{-}N(NH_4)\text{-}SO_3NH_4} + FSO_3NH_4 + SO_2(NH_2)_2 + H_2NSO_3NH_4 + 2\ HF \qquad (8)$$

Es erfolgte vollständige Ammonolyse der S-O-S-Bindung. Verbindung (I) entspricht der Summenformel nach dem von HAYEK beschriebenen Diammoniumsalz des Disulfamids. Der Reaktionsablauf ist ähnlich beim Disulfurylchlorid.

LEHMANN kommt auf papierchromatographischem Wege zu einem ähnlichen Ergebnis wie APPEL.
Umsetzungen von Disulfurylchlorid mit Aminen bzw. deren Hydrochloriden sind mit Ausnahme der Veröffentlichung von HAYEK [22], der mit Anilin das Pyrosulfanilid erhielt:

$$S_2O_5Cl_2 + 4\ C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH\text{-}S_2O_5\text{-}NHC_6H_5 + 2\ C_6H_5NH_2 \cdot HCl \qquad (9)$$

nicht bekannt.

In jüngster Zeit erschien von R. APPEL [26,27] eine Veröffentlichung über die

Umsetzung von Disulfurylfluorid mit Ammoniak und Diäthylamin, die ähnliche Reaktionswege aufzeigte.
Versuche zur Darstellung eines silylsubstituierten Disulfamids

$$2\ [(CH_3)_3Si]_2NNa + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2N\text{-}S_2O_5\text{-}N[Si(CH_3)_3]_2 + 2\ NaCl \quad (10)$$

werden in der Literatur nicht beschrieben.

II. Eigene Untersuchungen

1. Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid $(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl$ mit wasserhaltigem Natriumsulfid im Molverhältnis 2:1 bei +20°C und absolutem Methanol als Lösungsmittel

Bei der Umsetzung von zwei Mol Dimethylsulfamidsäurechlorid mit einem Mol $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ ist folgende Reaktion zu erwarten:

$$2\ (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl + Na_2S \cdot 9\ H_2O \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2 + 2\ NaCl + 9\ H_2O \quad (11)$$

Bringt man beide Komponenten gelöst in absolutem Methanol bei Zimmertemperatur zur Reaktion (Versuch 1), dann entsteht nach anfänglicher Gelbfärbung bald ein Niederschlag. Der Niederschlag erwies sich als reines Kochsalz (92% d. Th.). Aus dem Filtrat wurde nach Abziehen des Methanols eine Verbindung isoliert, die folgende Eigenschaften aufwies:
Umkristallisierbar aus absolutem Äthanol, unlöslich in Äther, vollkommen wasserlöslich (p_H = 6-7), Smp. 134-136°C. Das Infrarot-Spektrum zeigte bei 2.8, sowie 9.4, 9.6 und 9.8 die charakteristischen OH- sowie Trithionat-Banden. Mit Silbernitrat versetzt entstand nacheinander zunächst ein weißer, dann ein gelber, brauner und zuletzt schwarzer Niederschlag, was auf Thiosulfat oder Polythionat schließen ließ. Der Cyanidabbau verlief positiv, wodurch das Vorhandensein einer Trithionatverbindung bekräftigt wurde.
Auf Grund der Analysenergebnisse verlief die Umsetzung wie folgt:

$$(CH_3)_2NSO_2Cl + NaSNa \cdot 9\ H_2O \longrightarrow (CH_3)_2NSO_2SNa + NaCl + 9\ H_2O \quad (12)$$

$$(CH_3)_2NSO_2SNa + ClSO_2N(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2 + NaCl$$

(I)

Es entsteht zunächst das NN' Dimethyldiamid der Trithionsäure (I), dessen Schwefelstickstoffbindung sofort vom Wasser des Natriumsulfids ($Na_2S \cdot 9\ H_2O$) gespalten wird.

$$(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow 2\ (CH_3)_2NH + H_2S_3O_6 \qquad (13)$$

(HOH bei N-SO₂ und HOH bei SO₂-N)

Dimethylamin und Trithionsäure bilden dann miteinander das von mir isolierte neutrale Dimethylammoniumsalz der Trithionsäure:

$$2\ (CH_3)_2NH + H_2S_3O_6 \longrightarrow [(CH_3)_2NH]_2 \cdot H_2S_3O_6. \qquad (14)$$

Die Ausbeute betrug 73% d. Th.
Analysenwerte für $((CH_3)_2NH)_2 \cdot H_2S_3O_6$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	33.9 %	33.8 %
C	16.64 %	16.9 %
H	5.45 %	5.6 %

Im nächsten Versuch sollte gezeigt werden, ob genau zwei Mol Wasser ausreichen, den Reaktionsablauf in derselben Weise zu beeinflußen wie im vorhergehenden Versuch.

2. Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit $Na_2S \cdot 2\ H_2O$ im Molverhältnis 2:1 in Methanol als Lösungsmittel bei +20°C

$Na_2S \cdot 2\ H_2O$ wurde aus wasserfreiem Natriumsulfid und der äquivaltenen Menge Wasser hergestellt (Versuch 2).
Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab in 98proz. Ausbeute reines Kochsalz, sowie in 80proz. Ausbeute reines Dimethylammoniumsalz der Trithionsäure.
Es wurde auf eine Analyse verzichtet. Der Mischschmelzpunkt mit der nach Versuch 1 dargestellten Verbindung war 133-135°C. Das Infrarot-Spektrum, sowie die weiteren Eigenschaften stimmten genau mit den bereits gemachten Beobachtungen überein.

In Gegenwart von Wasser bildet Dimethylsulfamidsäurechlorid mit Natriumsulfid nur das neutrale Dimethylammoniumsalz der Trithionsäure.

$$2\ (CH_3)_2NSO_2Cl\ +\ Na_2S\cdot 2\ H_2O \longrightarrow [(CH_3)_2NH]_2\cdot H_2S_3O_6\ +\ 2\ NaCl \quad (15)$$

Während dieses Salz in der Literatur nicht beschrieben ist, erhielten H. LECHNER und T. WEIGEL [28] Salze der Trithionsäure auf einem ganz anderen Wege:

$$4\ R_2NH\ +\ SCl_2 \longrightarrow (R_2N)_2S\ +\ 2\ R_2NH\cdot HCl$$
$$(R_2N)_2S\ +\ 2\ H_2SO_3 \longrightarrow (R_2NH)_2\cdot H_2S_3O_6 \quad (R=C_2H_5) \qquad (16)$$

3. Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid

a) im Molverhältnis 2:1 bei +20°C und Methanol als Lösungsmittel

Bei diesem Versuch wurde das fast vollständig in absolutem Methanol lösliche Natriumsulfid zur alkoholischen Dimethylsulfamidsäurechlorid-Lösung getropft (Versuch 3). Der sichtbare Reaktionsablauf war anfängliche Gelbfärbung mit folgender Niederschlagsbildung. Der Niederschlag bestand aus Kochsalz, das von Spuren Schwefel verunreinigt war. Es wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Nach Abziehen des Alkohols blieb ein gelbliches Öl zurück, dessen qualitative Eigenschaften auf die Entstehung einer Trithionatverbindung schließen ließen. Beim Trocknen am Ölpumpenvakuum trat allmählich Schwefelausscheidung ein.

Eine sofort gemachte Schwefelanalyse ergab 34.0% S. Theoretischer Wert für das Diamid der Trithionsäure beträgt 38.7% S. Weitere Analysen waren infolge der rasch zunehmenden Zersetzung meines Produktes nicht mehr möglich.

Als Zersetzungsprodukte konnten isoliert werden:
Schwefel, Schwefeldioxyd und Tetramethylsulfamid $[(CH_3)_2N]_2SO_2$.
Die Reaktion verlief demnach mit wasserfreiem Natriumsulfid wie folgt:

$$2\ (CH_3)_2NSO_2Cl\ +\ Na_2S \longrightarrow (CH_3)_2NSO_2SSO_2N(CH_3)_2\ +\ 2\ NaCl. \quad (17)$$

Das intermediär gebildete substituierte Diamid der Trithionsäure zerfällt nach folgender Gleichung:

$$(CH_3)_2NSO_2SSO_2N(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2NSO_2N(CH_3)_2\ +\ SO_2\ +\ S. \quad (18)$$

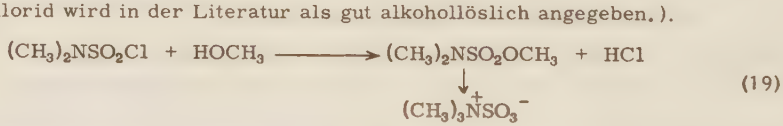
Dieser Versuch wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen mehrfach wiederholt. Die Isolierung eines Diamids der Trithionsäure war nicht möglich. Die Schwefelausscheidung begann schon während der Umsetzung. Erhalten wurden die oben genannten Zersetzungsprodukte.

b) im Molverhältnis 2:1 bei 0°C und absolutem Methanol als Lösungsmittel

Im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch entsteht hier als Niederschlag ein Gemisch von Kochsalz und Schwefel (ca. 50%). Der Stickstoff wurde durch Natronlauge geleitet und ergab eindeutig Schwefeldioxyd, das jodometrisch nachgewiesen wurde.
Beim Aufarbeiten wurden keine sauberen Zersetzungsprodukte erhalten (Versuch 4).
In den folgenden beiden Versuchen sollte untersucht werden, in wieweit die Reaktion durch Veränderung des Molverhältnisses sowie durch Herabsetzung der Temperatur beeinflußt werden kann.

c) im Molverhältnis 3:1 bei 0°C in absolutem Methanol als Lösungsmittel

Hierbei entstand erst ziemlich spät Niederschlagsbildung. Es wurde dann, um eine bessere Umsetzung zu gewährleisten, über Nacht weiter gerührt (Versuch 5). Der Niederschlag bestand wiederum aus einem Gemisch von Kochsalz und Schwefel.
Aus dem Filtrat (hier war Schwefeldioxyd nachweisbar) war als einzige Verbindung in geringer Ausbeute das Betain des Dimethylsulfamidsäure-Methylesters zu isolieren.
Infolge der langen Rührdauer sowie des im Überschuß eingesetzten Säurechlorids reagierte letzteres mit dem Methanol im geringen Maße (Dimethylsulfamidsäurechlorid wird in der Literatur als gut alkohollöslich angegeben.).



(19)

Die Eigenschaften stimmen genau mit dem von P. BAUMGARTEN [29] dargestellten Betain überein.

d) im Molverhältnis 2:1 bei -35°C in absolutem Methanol als Lösungsmittel

Der sichtbare Reaktionsablauf entsprach wieder den bereits gemachten Beobachtungen. Als Niederschlag erhielt man ein Gemisch von Kochsalz und Schwefel sowie einer Verbindung, die Thiosulfatreaktion zeigte (Versuch 6). Sie ließ

sich als Zwischenstufe bei der Reaktion leicht verstehen:

$$(CH_3)_2NSO_2Cl + NaSNa \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}SNa + NaCl. \quad (12)$$

Das Filtrat enthielt neben Schwefeldioxyd fast nur noch unumgesetztes Dimethylsulfamidsäurechlorid.
Bei tiefen Temperaturen verläuft die Umsetzung nur sehr schwach. Es tritt ebenfalls wieder thermischer Zerfall des NN' Dimethyldiamids der Trithionsäure ein.

4. Umsetzung von Natriumsulfid mit Dimethylsulfamidsäurechlorid

a) bei +20°C im Molverhältnis 1:2 im absoluten Methanol als Lösungsmittel

Tropft man im Gegensatz zu früheren Versuchen in umgekehrter Reihenfolge eine alkoholische Dimethylsulfamidsäurechlorid-Lösung zu einer alkoholischen Natriumsulfidlösung, so verläuft die Umsetzung übersichtlicher. Die Niederschlagsbildung trat sofort ein. (Der Niederschlag zeigt sämtliche für Polysulfide charakteristische Farbtöne.) Zum Schluß der Reaktion wurde die Farbe rein weiß (Versuch 7).
Der Niederschlag bestand aus 69% Kochsalz und 31% Schwefel. Er zeigte keine Thiosulfat- oder Trithionatreaktion. Aus dem Filtrat wurden isoliert:
Kochsalz (es ist teilweise methanollöslich), Schwefeldioxyd und Tetramethylsulfamid $(CH_3)_2NSO_2N(CH_3)_2$.
Die Reaktionsprodukte konnten in folgenden Ausbeuteverhältnissen gefunden werden:
Berechnet: 0.8 g Schwefel, 3.9 g Tetramethylsulfamid und 1.6 g Schwefeldioxyd.
Gefunden: 0.7 g Schwefel, 3.5 g Tetramethylsulfamid und 1.4 g Schwefeldioxyd.

Auf Grund dieses Versuches läßt sich nun folgende Reaktionsgleichung quantitativ bestätigen:

$$Na_2S + 2\ (CH_3)_2NSO_2Cl \longrightarrow (CH_3)_2NSO_2N(CH_3)_2 + SO_2 + S \quad (20)$$

Da das intermediär gebildete Diamid der Trithionsäure sofort zerfällt, ist auch die Gelb- bis Rotfärbung bei der Versuchsdurchführung, die aus einer Reaktion von

$$Na_2S + xS \longrightarrow Na_2S_x \quad (21)$$

herrührt, verständlich.

b) bei -40°C im Molverhältnis 1:2 in absolutem Methanol als Lösungsmittel

Eine Herabsetzung der Temperatur auf -40°C führte nicht zu dem gewünschten Erfolg der Isolierung eines stabilen Dimethyldiamids der Trithionsäure (Versuch 8). Die Verbindung ist auch bei dieser Temperatur thermisch instabil. Die Umsetzung verlief mit ca. 30proz. Ausbeute.

c) bei +20°C im Molverhältnis 1:2 in absolutem Benzol als Lösungsmittel

Umsetzungen mit wasserfreiem Natriumsulfid haben die unangenehme Eigenschaft, daß Methanol als einziges Lösungsmitteleigenschaften zeigt. Auf Grund seines polaren Charakters hat es nur bedingte Anwendungsmöglichkeiten. Ein Versuch mit dem nicht polaren Lösungsmittel Benzol in heterogener Phase ergab nach stundelangem Rühren nur mäßige Umsetzung (Versuch 9).
Isoliert wurden wieder die Zersetzungsprodukte Tetramethylsulfamid, Schwefeldioxyd und Natriumpolysulfid.

Während substituierte Sulfamidsäurechloride [30,31,32,33] seit 1884 bekannt sind,

$$R_2NH \cdot HCl + SO_2Cl_2 \longrightarrow R_2NSO_2Cl + 2\ HCl \qquad (22)$$

gibt die Literatur keinerlei Hinweise auf die Existenzmöglichkeit substituierter Disulfamid-Säurechloride.
Ihre Entstehung könnte wie folgt möglich sein:

$$(CH_3)_2NSO_2Cl + HO\text{-}SO_2\text{-}Cl \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}S_2O_5\text{-}Cl + HCl \qquad (23)$$

$$(CH_3)_2NH \cdot HCl + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}S_2O_5\text{-}Cl + 2\ HCl \qquad (24)$$

5. Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit Chlorsulfonsäure im Molverhältnis 1:1 bei +20°C ohne Lösungsmittel

Tropft man Chlorsulfonsäure zu Dimethylsulfamidsäurechlorid (Versuch 10) so findet bis 100°C nicht die gewünschte Chlorwasserstoffentwicklung statt. Die über 100°C einsetzende HCl-Entwicklung rührte von einem teilweisen Zerfall der Chlorsulfonsäure in ihre Komponenten her.
Eine analoge Umsetzung, wie sie bei Dialkyl-carbamidsäurechloriden beobachtet wird [34],

$$R_2N\text{-}CO\text{-}Cl + HO\text{-}SO_2\text{-}Cl \xrightarrow[-HCl]{\text{tiefe T}} (R_2N\text{-}CO\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Cl) \xrightarrow[-CO_2]{} R_2NSO_2Cl \qquad (25)$$

fand bei Dialkyl-N-Sulfamidsäurechloriden nicht statt:

$$R_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl + HO\text{-}SO_2\text{-}Cl \xrightarrow{100^0} R_2N\text{-}S_2O_5\text{-}Cl + HCl \qquad (26)$$

6. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Dimethylaminhydrochlorid

a) bei +10°C ohne Lösungsmittel

Die Reaktion verlief stürmisch unter Schwefeldioxyd und Chlorentwicklung. Als Festkörper wurde unsauberes Dimethylamin- Chlorsulfonat isoliert (Versuch 11).

Das Filtrat enthielt neben unumgesetzten Disulfurylchlorid auch Sulfurylchlorid. Unter derartig robusten Bedingungen laufen folgende Reaktionen nebeneinander ab:

$$S_2O_5Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2 + SO_3; \qquad SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2 \qquad (27)$$

$$(CH_3)_2NH \cdot HCl + SO_3 \longrightarrow (CH_3)_2NH \cdot HCl \cdot SO_3 \qquad (28)$$

b) bei +10°C im Molverhältnis 1:1 in absolutem Äther als Lösungsmittel

Gibt man festes Dimethylaminhydrochlorid zu einer Äther-Disulfurylchlorid-Lösung (bei +10°C wirkt Disulfurylchlorid nur wenig ätherspaltend), so tritt deutlich sichtbare Reaktion ein. Die entweichenden Gase bestanden aus Chlor und Schwefeldioxyd. Eine Chlorwasserstoffentwicklung war nicht zu beobachten (Versuch 12).

Die Umsetzung verlief in einer Ausbeute von 70% zum Dimethylamin-Chlorsulfonat, das folgende Eigenschaften hatte:

Smp. 65-75°C, sehr hygroskopisch, reagiert mit Wasser lebhaft, entwickelt an der Luft Chlorwasserstoff, kein Jodverbrauch.

Die Analysenwerte stimmten genau mit den für $(CH_3)_2NH \cdot HCl \cdot SO_3$ berechneten überein.

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	19.8 %	19.8 %
N	8.66%	8.68%
Cl	21.8 %	22.0 %

Das Filtrat enthielt neben Schwefeldioxyd Spuren Dimethylsulfamidsäurechlorid, dessen Entstehung nach Gleichung 22 verständlich ist. Während Disulfurylchlorid in reinem Zustand selbst Wasser gegenüber sehr beständig ist, zeigt es hier nur eine sulfurierende Wirkung. Man kommt auf diese Weise bequem zu den in der Literatur nicht beschriebenen substituierten Ammoniumsalzen der Chlorsulfonsäure. Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz selbst sind schon bekannt [35,36,37,38,39].

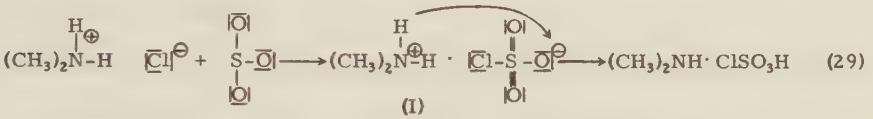
c) bei +2°C im Molverhältnis 1:1 in absolutem Benzol als Lösungsmittel

Auch bei niedrigerer Temperatur entsteht in 85proz. Ausbeute das Dimethylamin-Chlorsulfonat (Versuch 13). Die Eigenschaften stimmten genau mit dem nach Versuch 12 dargestellten Produkt überein.

Analysenwerte für $(CH_3)_2NH \cdot HCl \cdot SO_3$:

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	19.8 %	19.8 %
N	8.58 %	8.68 %
Cl	21.8 %	22.0 %

Der Primärschritt der Reaktion ist der Zerfall des Disulfurylchlorids in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd.
Die Lewissäure Schwefeltrioxyd, welche durch das Vorhandensein einer Elektronenlücke am Schwefel charakterisiert ist, lagert sich an das freie Elektronenpaar des Chloratoms an:

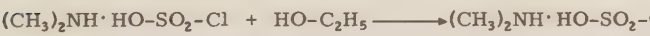


(29)

Die Zwischenstufe (I) stabilisiert sich unter Protonenwanderung. Theoretisch wäre eine Anlagerung von mehr als einem Mol Schwefeltrioxyd denkbar:

(30)

Eine Reaktion in dieser Richtung war nicht zu beobachten.
Der Beweis für das Vorliegen eines Chlorsulfonsäure-Salzes wurde durch Umsetzung mit absolutem Äthanol erbracht (Versuch 14):



(31)

Die Veresterung verlief in nahezu 100proz. Ausbeute.
Das Dimethylammoniumsalz der Äthylschwefelsäure hatte folgende Eigenschaften: Smp. -53°C, riecht angenehm, unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Wasser, Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff.

Analysenwerte für $(CH_3)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}C_2H_5$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	18.6 %	18.7 %
N	8.04%	8.19%
C	28.48%	28.10%
H	7.7 %	7.62%

d) bei -60°C im Molverhältnis 1:1 in absolutem Chloroform als Lösungsmittel

Zunächst war keine Reaktion zu beobachten. Sie begann allmählich bei -30°C, wobei sofort wieder der charakteristische Zerfall des Disulfurylchlorids in Schwefeldioxyd, Chlor und Schwefeltrioxyd eintrat. In einer Ausbeute von 76% entstand auch bei homogenem Arbeiten (Dimethylaminhydrochlorid ist chloroformlöslich) und tiefer Temperatur kein substituiertes Disulfamid-Säurechlorid, sondern das entsprechende Chlorsulfonsäure-Salz (Versuch 15).
An der Luft bildete sich in quantitativer Ausbeute (Versuch 16) das Dimethylammoniumsalz der Schwefelsäure.

$$(CH_3)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + HOH \longrightarrow HCl + (CH_3)_2NH \cdot H_2SO_4 \qquad (32)$$

Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 35-40°C und ist äußerst hygroskopisch.
Analysenwerte für $(CH_3)_2NH \cdot H_2SO_4$

Gehalt an	gefunden	Theorie
N	9.44%	9.80%
S	21.9 %	22.4 %

7. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Diäthylaminhydrochlorid bei +2°C im Molverhältnis 1:1 und absolutem Benzol als Lösungsmittel

Beide Komponenten reagierten in 85proz. Ausbeute miteinander unter Bildung des Diäthylamin-Chlorsulfonats (Versuch 17):

$$S_2O_5Cl_2 + (C_2H_5)_2NH \cdot HCl \longrightarrow (C_2H_5)_2NH \cdot HCl \cdot SO_3 + SO_2 + Cl_2 \qquad (33)$$

Die Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 85-95°C, war ebenfalls sehr hygroskopisch, reagierte mit Wasser weniger stürmisch als die Dimethylverbindung und entwickelte an der Luft Chlorwasserstoff.
Analysenwerte für $(C_2H_5)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl$:

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	16.8 %	16.9 %
N	7.37%	7.39%
Cl	18.7 %	18.7 %

Ein homogenes Arbeiten in Chloroform, sowie eine Herabsetzung der Temperatur führten zu dem gleichen Ergebnis.
Gibt man zu festem Diäthylamin-Chlorsulfonat absolutes Methanol, so entsteht in quantitativer Ausbeute

$$(C_2H_5)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + HO\text{-}CH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}OCH_3 + HCl \quad (34)$$

das Diäthylammoniumsalz der Methylschwefelsäure, das einen Schmelzpunkt von 1-2°C besitzt und in Äther und Benzol unlöslich ist (Versuch 18).
Analysenwerte für $(C_2H_5)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}OCH_3$:

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	17.3 %	17.3 %
N	7.44%	7.45%
C	32.39%	32.40%
H	8.32%	8.11%

Da aromatische Amine Sulfurierungs- und Chlorierungs-Reaktionen des Kerns gegenüber sehr empfindlich sind, sollte als Vertreter der cycloaliphatischen Aminhydrochloride das Cyclohexylaminhydrochlorid in die Reaktion eingesetzt werden. Gleichzeitig handelt es sich hierbei um einen Vertreter der primären Amine.

8. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylaminhydrochlorid im Molverhältnis 1:1 bei +2°C und absolutem Benzol als Lösungsmittel

Brachte man festes Cyclohexalaminhydrochlorid zu einer benzolischen Disulfurylchlorid-Lösung, so war sofort Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung zu beobachten. Chlorwasserstoff bildete sich nicht. Der Nachweis erfolgte durch Überleiten der Gase in Natronlauge. Zur quantitativen Umsetzung wurde noch eine Stunde gerührt (Versuch 19). Der Niederschlag hatte folgende Eigenschaften: Smp. 137-141°C, reagiert mit Wasser langsam unter Chlorwasserstoffentwicklung, etwas hygroskopisch, kein Jodverbrauch. Die Ausbeute betrug 81% d. Th.:

$$C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl \cdot SO_3 + SO_2 + Cl_2 \qquad (35)$$

Analysenwerte für $C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl$:

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	14.9 %	14.9 %
N	6.50%	6.52%
Cl	16.3 %	16.5 %

Cyclohexylamin-Chlorsulfonat ergab bei der vorsichtigen Hydrolyse in quantitativer Ausbeute

$$C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + HOH \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4 + HCl \qquad (36)$$

das saure Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure (Versuch 20). Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 118-119°C, ist nicht hygroskopisch, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, gut löslich in Wasser und Alkohol.
Analysenwerte für $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	16.3 %	16.2 %
C	36.7 %	36.6 %
H	7.56%	7.60%

Bei der Umsetzung mit absolutem Äthanol entstand wieder das gewünschte Salz der Äthylschwefelsäure (Versuch 21).

$$C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + HO\text{-}C_2H_5 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}OC_2H_5 + HCl \quad (37)$$

Das Cyclohexylammoniumsalz der Äthylschwefelsäure hatte folgende Eigenschaften: Smp. 47-49°C, sehr hygroskopisch, unlöslich in Äther und Benzol, gut löslich in Wasser und Alkohol.

Analysenwerte für $C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}OC_2H_5$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	14.3 %	14.2 %
N	6.20%	6.23%
C	42.33%	42.60%
H	8.68%	8.45%

Da Disulfurylchlorid bei all den Versuchen nur eine sulfurierende Wirkung zeigte, so müßte man auch durch direkte Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Aminhydrochloride zu dem gleichen Ergebnis gelangen.

9. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Dimethylaminhydrochlorid im Molverhältnis 1:1 bei +20°C und absolutem Chloroform als Lösungsmittel

Brachte man zu einer Chloroform-Schwefeltrioxyd-Lösung (das Schwefeltrioxyd wurde aus Oleum eindestilliert) eine solche von Dimethylaminhydrochlorid, so konnte bei -20°C keine Reaktion beobachtet werden (Versuch 22). Sie setzte allmählich bei +10°C ein, und verlief am günstigsten bei +20°C. Durch mehrstündiges Rühren konnte eine Ausbeute von 98% d. Th. erreicht werden. Die Kristalle hatten folgende Eigenschaften: Smp. 60-70°C, sehr hygroskopisch, reagieren mit Wasser lebhaft, entwickeln an der Luft Chlorwasserstoff, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Analysenwerte für $(CH_3)_2NH \cdot HCl \cdot SO_3$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	19.9 %	19.8 %
N	8.65%	8.68%
Cl	21.7 %	22.0 %

Die Umsetzung führte der Erwartung entsprechend in quantitativer Ausbeute zum Dimethylamin-Chlorsulfonat:

$$(CH_3)_2NH \cdot HCl + SO_3 \longrightarrow (CH_3)_2NH \cdot HCl \cdot SO_3 \longrightarrow (CH_3)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl \quad (38)$$

Die Umsetzung mit absolutem Äthanol ergab wie bei Versuch 14 das entsprechende Salz der Äthylschwefelsäure.

10. Umsetzung von Diäthylaminhydrochlorid mit Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:1 bei +20°C und absolutem Chloroform als Lösungsmittel

Die Durchführung der Reaktion erfolgte nach der im Versuch 22 beschriebenen Methode in einer Ausbeute von 95% d. Th. (Versuch 23). Die Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 85-95°C, reagierten mit Wasser, waren sehr hygroskopisch und entwickelten an der Luft Chlorwasserstoff.
Analysenwerte für $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl \cdot SO_3$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	16.9 %	16.9 %
N	7.35%	7.39%
Cl	18.5 %	18.7 %

Die Umsetzung mit absolutem Methanol ergab wie bei Versuch 18 das entsprechende Salz der Methylschwefelsäure.

11. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Cyclohexylaminhydrochlorid im Molverhältnis 1:1 bei +20°C und absolutem Chloroform als Lösungsmittel

Auf Grund der Unlöslichkeit von Cyclohexylaminhydrochlorid in Chloroform wurde die Reaktion heterogen durchgeführt (Versuch 24). Um eine gute Ausbeute zu erzielen wurde noch zehn Stunden gerührt. Sie betrug 87% d. Th. Eigenschaften des Niederschlags: Smp. 137-141°C, etwas hygroskopisch, entwickelt an der Luft Chlorwasserstoff.
Analysenwerte für $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl \cdot SO_3$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	14.8 %	14.9 %
N	6.47%	6.50%
Cl	16.40%	16.50%

$$C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl + SO_3 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl \cdot SO_3 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl \quad (39)$$

Durch Hydrolyse (siehe Versuch 20!) entstand das $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$. Zur N-Sulfonierung aliphatischer und aromatischer Amine benutzt man in der Praxis anstelle des Schwefeltrioxyds häufiger die Chlorsulfonsäure [40,41,42,43], die bequemer zu handhaben ist und geringere Neigung zu oxydativen Nebenreaktionen hat. In der Regel führt man die Reaktion so aus, daß man in einem indifferenten Lösungsmittel zum vorgelegten Amin bei tiefen Temperaturen die Chlorsulfonsäure zutropft. Legt man die Chlorsulfonsäure vor und tropft ein Mol des Amins zu, so müßte man wieder zu den Chlorsulfonsäure-Salzen gelangen.

12. Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Diäthylamin in absolutem Äther bei -40°C und im Molverhältnis 1,25:1

Ein geringer Überschuß an Chlorsulfonsäure wurde genommen, um eine eventuell mögliche Sulfonierungsreaktion zu verhindern.
Tropfte man bei -40°C zu einer ätherischen Chlorsulfonsäure-Lösung Diäthylamin, gelöst in Äther (ebenfalls gekühlt auf -40°C), so entstand sofort Niederschlagsbildung. Es wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Der Stickstoff ergab beim Durchleiten durch Natronlauge keinen Chlorwasserstoffnachweis, was für eine Sulfonierung sprechen würde (Versuch 25):

$$HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + R_2NH \longrightarrow R_2NSO_3H + HCl. \quad (40)$$

Die Kristalle hatten dieselben Eigenschaften wie die des nach Versuch 17 und 23 dargestellten. Ausbeute 85% d. Th.
Analysenwerte für $(C_2H_5)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	16.7 %	16.9 %
N	7.37%	7.39%
Cl	18.3 %	18.7 %

$$HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + (C_2H_5)_2NH \longrightarrow (C_2H_5)_2NH \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl \quad (41)$$

Mit absolutem Äthanol entstand wieder das Salz der Äthylschwefelsäure.

13. Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Cyclohexylamin in Äther bei -40°C im Molverhältnis 1.25:1

Die Reaktion verlief glatt unter Bildung des entsprechenden Cyclohexylamin-Chlorsulfonats (Versuch 26):

$$HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + C_6H_{11}NH_2 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl \qquad (42)$$

Die Ausbeute betrug 93% d. Th. Die Eigenschaften stimmten mit dem nach Versuch 24 dargestellten Produkt genau überein.
Analysenwerte für $C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl$.

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	14.9 %	14.9 %
N	6.46%	6.50%
Cl	16.4 %	16.5 %

Die Hydrolyse ergab wieder das saure Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure.

III. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit aliphatischen und aromatischen primären und sekundären Aminen

Durch die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf primäre und sekundäre Amine können symmetrische di- bzw. tetrasubstituierte Sulfurylamide hergestellt werden [44,45]:

$$4\ R_2NH + SO_2Cl_2 \longrightarrow R_2NH\text{-}SO_2\text{-}NHR_2 + 2\ R_2NH \cdot HCl \qquad (43)$$

Nach diesem Verfahren erzielt man jedoch nicht in allen Fällen gute Resultate. Es lassen sich nur solche Amine umsetzen, die unter den Versuchsbedingungen weder chloriert noch oxidiert werden. Eine wichtige Rolle spielt die Basizität der Amine. Aliphatische Amine reagieren im allgemeinen mit großer Heftigkeit. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, arbeitet man mit einem Überschuß des umzusetzenden Amins bei tiefen Temperaturen und in verdünnter Lösung. Der Zutritt von Feuchtigkeit ist auszuschließen. Als Reaktionsmedien werden wasserfreie Lösungsmittel wie absoluter Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther verwendet. Nebenreaktionen sind besonders bei den schwächer basischen

aromatischen Aminen zu erwarten, die mit Sulfurylchlorid langsam reagieren und oft leicht kernchloriert werden.
Überträgt man die Verhältnisse auf das Disulfurylchlorid, so bietet sich auf Grund der Basizität Dimethylamin, Diäthylamin, Benzylamin und Cyclohexylamin an.

Basizitätskonstanten [46,47]

NH_3	$1.62 \cdot 10^{-5}$
$(CH_3)_2NH$	$4.37 \cdot 10^{-5}$
$(C_2H_5)_2NH$	$95.5 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5NH_2$	$3.8 \cdot 10^{-10}$
$C_6H_5NHCH_3$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5CH_2NH_2$	$2.3 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_{11}NH_2$	$41.0 \cdot 10^{-5}$
$(C_6H_5)_2NH$	$7.5 \cdot 10^{-14}$

E. HAYEK [22], der unverständlicher Weise Anilin, das auf Grund des Vorhergesagten die wenigsten Aussichten auf Erfolg hat, mit Disulfurylchlorid umsetzte, gelangte dabei zu folgendem Ergebnis:

$$4\ C_6H_5NH_2 + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow C_6H_5NH\text{-}S_2O_5\text{-}NHC_6H_5 + 2\ C_6H_5NH_2 \cdot HCl \quad (9)$$

Er schreibt der auf diese Weise erstmals dargestellten Disulfurylamid-Verbindung (Di-Sulfanilid) folgende Eigenschaften zu:
Farblose, schimmernde Blättchen (Umkristallisiert aus absolutem Äthanol), Smp. 205°C, in Wasser unlöslich, in heißem Wasser Hydrolyse, wenig löslich in Benzol. Eine Ausbeute des Versuches gibt der Autor nicht an. Wir setzten nun unter den selben Bedingungen Anilin mit Disulfurylchlorid um.

1. Umsetzung von Anilin mit Disulfurylchlorid in Benzol bei +2°C und im Molverhältnis 4:1

Tropfte man zu der Anilin-Lösung unter kräftigem Rühren eine Benzol-Disulfurylchlorid-Lösung (sie war ebenfalls auf +2°C gekühlt), so war folgendes zu beobachten (Versuch 27):
Es trat sofort Niederschlagsbildung und Gelbfärbung auf. Bei weiterem Zu-

tropfen wurde die Farbe immer intensiver, bis schließlich zum Ende der Reaktion Braunfärbung auftrat. Der Niederschlag wurde wie bei HAYEK beschrieben an der Luft abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Eigenschaften: Fliederfarbenes Pulver, teilweise in kaltem Wasser löslich (p_H = 3-4), Sulfat- und Chloridnachweis positiv.
Wir erhielten beim Umkristallisieren aus absolutem Äthanol in einer Ausbeute von 30% Kristalle mit folgenden Eigenschaften:
Unlöslich (höchstens schwerlöslich) in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser unter Anilin-Abspaltung. Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, der Zersetzungspunkt beträgt ca. 260°C.
Auf Grund der Analysenwerte handelte es sich bei der von uns auf diese Weise isolierten Verbindung um das neutrale Anilinsalz der Schwefelsäure.
$(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	11.1 %	11.2 %
C	50.56%	50.60%
H	5.60%	5.63%

Wegen der großen Empfindlichkeit des Anilins gegenüber Redox- und Kernchlorierungs-Reaktionen wurde darauf verzichtet, den genauen Weg der Umsetzung am Beispiel des Anilins aufzuklären. Als geeignetes Amin hierfür bot sich das hydrierte Anilin, das sogenannte Cyclohexylamin an.

2. Umsetzung von Cyclohexylamin mit Disulfurylchlorid

a) in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 4:1

Hierbei entstand beim Zusammenbringen beider Lösungen unter kräftigem Rühren ein weißer Niederschlag, dessen Farbe sich bis zum Schluß nicht veränderte (Versuch 28). Der Niederschlag wurde mit Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Er hatte folgende Eigenschaften:
Teilweise wasserlöslich (p_H = 7), Chlorid-, Sulfat- und Aminnachweis verliefen positiv, kein Jodverbrauch.
Aus dem Niederschlag konnten folgende Verbindungen isoliert werden:
Symmetrisches Dicyclohexylsulfamid (I) $C_6H_{11}NH\text{-}SO_2\text{-}NHC_6H_{11}$
Smp. 153-154°C, Lit. Smp. 153-154°C.

Neutrales Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure (IV) $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$.
Diese Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben.
Sie hat einen Zersetzungspunkt von ca. 340°C, ist gut wasserlöslich und unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.
Analysenwerte:

Gehalt an	gefunden	Theorie
S	10.9 %	10.8 %
N	9.5 %	9.5 %
C	48.9 %	48.7 %
H	9.8 %	9.5 %

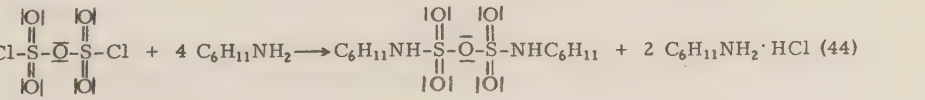
Cyclohexylammoniumsalz der Cyclohexylsulfamidsäure (II)
$C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO_3H$ Smp. 195-196°C, Lit. 195-196°C.
Cyclohexylaminhydrochlorid (III) $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$
Smp. 204-205°C, Lit. 204-205°C.
Diese Versuchsergebnisse zeigten eindeutig, daß eine ammonolytische Spaltung der S-O-S-Bindung eingetreten ist. Im nächsten Versuch sollte dies quantitativ untersucht werden.

b) in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 6:1

Der sichtbare Reaktionsablauf glich wieder dem des vorhergehenden Versuches.
Die Eigenschaften des Niederschlags waren die gleichen (Versuch 29).
Die Ausbeute betrug 98 % d. Th.
Für das Verhältnis von Verbindung I $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$: II $C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NH \cdot SO_3H$: III $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$ wurde gefunden:

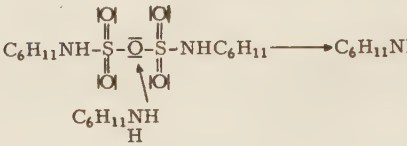
Gefunden: I : II : III = 1 : 1.1 : 1.07
Berechnet: I : II : III = 1 : 1.08 : 1.04

Die Ausbeute an Produkt IV $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ betrug 5%. Aus dem Filtrat wurde nach vorsichtigem Abziehen des Benzols ein Teil der Verbindung I $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$ isoliert.
Für die Spaltung der S-O-S-Bindung lassen sich drei Theorien formulieren:
Theorie I



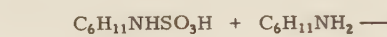
(A)

Es bildet sich intermediär das symmetrische Dicyclohexyl-Disulfamid (A), das sofort von einem weiteren Molekül Cyclohexylamin unter Spaltung der S-O-S-Bindung angegriffen wird.



(45)

Das sechste Mol Cyclohexylamin reagiert dann mit der Cyclohexylsulfamidsäure zum entsprechenden Salz weiter.



(46)

Die zweite Theorie läßt sich von der bei der Umsetzung des Disulfurylchlorids mit Aminhydrochloriden gemachten Beobachtung ableiten:

Theorie II

Der erste Schritt wäre ein Zerfall des Disulfurylchlorids in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd.

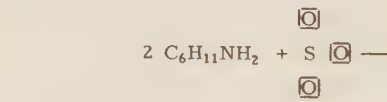
(27)

Die weiteren Reaktionen sind Umsetzungen der Zersetzungsprodukte:

(47)

(48)

Nach dieser Theorie läßt sich auch die in geringer Ausbeute anfallende Entstehung der Verbindung IV $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ als Nebenreaktion wie folgt erklären:



(49)

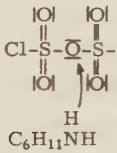
(50)

R. APPEL [48] machte bei der Umsetzung von Ammoniak mit Schwefeltrioxyd die gleiche Beobachtung:

$$SO_3 + NH_3 \longrightarrow (SO_2NH)_n + HOH. \qquad (51)$$

Daß die Reaktion höchstens zu einem Teil nach diesem Mechanismus abläuft, soll später bewiesen werden. Ergaben Aminhydrochloride als neutrale Verbindungen bei der Umsetzung mit Disulfurylchlorid einen völligen Zerfall desselben, so entstand beim Anilin, das wesentlich schwächer basisch ist als die anderen Amine, Produkt IV $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ in einer Ausbeute von 30%. Beim hydrierten Anilin dagegen, das wesentlich stärker basisch ist, konnte diese Reaktion bis auf 5% herabgedrückt werden. Als letztes soll noch ein dritter Reaktionsweg diskutiert werden:

Theorie III



$$\longrightarrow Cl\text{-}SO_2\text{-}OH + C_6H_{11}NH\text{-}SO_2\text{-}Cl. \qquad (52)$$

Hier wäre der erste Schritt keine Substitution der Chloratome, sondern eine Spaltung der S-O-S-Bindung durch ein Molekül Cyclohexylamin. Die weiteren Umsetzungen ließen sich mit dieser Theorie leicht erklären:

$$3\ C_6H_{11}NH_2 + Cl\text{-}SO_2\text{-}OH \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO_3H + C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl \qquad (53)$$

$$2\ C_6H_{11}NH_2 + C_6H_{11}NH\text{-}SO_2\text{-}Cl \longrightarrow C_6H_{11}NH\text{-}SO_2\text{-}NHC_6H_{11} + C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl \qquad (54)$$

Als Summenformel für alle drei Theorien gilt:

$$6\ C_6H_{11}NH_2 + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow \underset{I}{(C_6H_{11}NH)_2SO_2} + \underset{II}{C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO_3H} + 2\ \underset{III}{C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl} \qquad (55)$$

c) <u>in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 6:1</u>

Gab man die beiden Lösungen in umgekehrter Reihenfolge zueinander, das heißt Disulfurylchlorid wurde vorgelegt und Cyclohexylamin zugetropft, so war anfänglich Schwefeldioxyd und Chlorentwicklung zu beobachten. Nachdem ca. 20% zugesetzt war, verschwand die Grünfärbung (Versuch 30) und es bildete sich ein weißer Niederschlag.

Ausbeute 83% d. Th. Die Eigenschaften waren die gleichen wie die des Produktes aus Versuch 29.
Das Verhältnis der Ausbeute an Verbindung I: II: III stimmte gut mit dem hierfür berechneten überein. Wie der Versuch zeigte, kommt für die Umsetzung des Säurechlorids mit der Aminkomponente kaum Theorie I, sondern höchstens Theorie II und III kombiniert in Frage (siehe Seite 24). Eine Umsetzung in der Reihenfolge Amin + Säurechlorid dagegen wäre nach allen drei Theorien möglich (hier war keine Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung zu beobachten.)

d) in absolutem Toluol bei -60°C im Molverhältnis 4: 1

Die beiden Lösungen ergaben beim Zusammengeben bei -60°C ebenfalls nur eine Spaltung der S-O-S-Bindung.

$$4\ C_6H_{11}NH_2 + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow (C_6H_{11}NH)_2SO_2 + C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO_3H + C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl \quad (56)$$

Ein stabiles Dicyclohexyl-Disulfamid konnte auch bei tiefen Temperaturen nicht erhalten werden (Versuch 31).

3. Umsetzung von Benzylamin mit Disulfurylchlorid in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 6: 1

Benzylamin ist seinen Eigenschaften nach als Zwischenglied der aliphatischen und aromatischen Amine aufzufassen. Während Anilin unübersichtlich reagierte, war es interessant, wie sich Benzylamin Disulfurylchlorid gegenüber verhält.

Brachte man beide Lösungen im stöchiometrischen Verhältnis miteinander zur Reaktion, so trat sofort Niederschlagsbildung ein. Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung (letztere erkenntlich an der Grünfärbung) waren nicht zu beobachten (Versuch 32).
Der Niederschlag war leicht gelb gefärbt, beständig an der Luft und teilweise wasserlöslich (p_H = 7). Chlorid-, Sulfat- und Aminnachweis verliefen positiv.
Aus ihm konnten folgende Verbindungen isoliert werden:
Symmetrisches Dibenzylsulfamid (I) $(C_6H_5CH_2NH)_2SO_2$
Smp. 180-181°C, Lit. Smp. 180-181°C.
Benzylammoniumsalz der Benzylsulfamidsäure (II)
$C_6H_5CH_2NH_2 \cdot C_6H_5CH_2NHSO_3H$ Smp. 179-180°C, Lit. Smp. 179-180°C.
Benzylaminhydrochlorid (III) $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HCl$

Smp. 252°C. Lit. Smp. 253°C.
Eine dem Cyclohexylaminversuch analoge Verbindung IV $(C_6H_5CH_2NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ wurde nicht gefunden.

$$6\ C_6H_5CH_2NH_2 + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{I}}{(C_6H_5CH_2NH)_2SO_2}$$

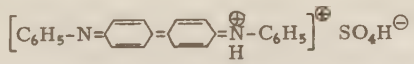
$$+ \underset{\text{II}}{C_6H_5CH_2NH_2 \cdot C_6H_5CH_2NHSO_3H} + 2\ \underset{\text{III}}{C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HCl} \quad (57)$$

Das Verhältnis von I:II:III betrug:
Gefunden: I:II:III = 1:1.09:1.0
Berechnet: I:II:III = 1:1.06:1.04

Im Filtrat war nach Abziehen des Lösungsmittels schwacher Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmbar. Eine Isolierung war nicht möglich. Die höchstens in Spuren vorhandene Menge muß durch Redoxreaktionen entstanden sein.
Um die vorhergemachten theoretischen Überlegungen - die Basizität der Amine spielt mit eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung mit Disulfurylchlorid - zu bekräftigen, wurden noch Diphenylamin und Methylanilin in die Reaktion eingesetzt.

4. Umsetzung von Diphenylamin mit Disulfurylchlorid in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 4:1

Beim Zusammengeben beider Komponenten entstand sofort intensive Blaufärbung sowie Schwefeldioxyd-Entwicklung. Eine Niederschlagsbildung war nicht zu beobachten (Versuch 33). Diphenylamin reagierte infolge seiner geringen Basizität kaum mit dem Disulfurylchlorid. In schwefelsaurer Lösung bildet es als sehr empfindliches Reagenz auf Oxydationsmittel eine intensive Blaufärbung. Der blaue Farbstoff besitzt folgende Struktur [49]:



5. Umsetzung von Methylanilin mit Disulfurylchlorid in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 4:1

Auch hier entstand wiederum keine Kristallbildung, sondern Grünfärbung und Schwefeldioxyd-Entwicklung waren die einzigen sichtbaren Reaktionsvorgänge. Redox-Reaktionen sind die Ursache für diese Erscheinung (Versuch 34).

War einerseits durch die Umsetzung von Cyclohexylamin und Benzylamin mit Disulfurylchlorid die Existenzfähigkeit stabiler substituierter Disulfamide eindeutig widerlegt worden, so sollte im folgenden bei der Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Amin im Verhältnis 1:2, nähere Einzelheiten des Reaktionsmechanismus untersucht werden.

6. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin in absolutem Toluol bei -60°C im Molverhältnis 1:2

Die Toluol-Disulfurylchlorid-Lösung wurde vorgelegt und auf -60°C gekühlt. Eine auf die gleiche Temperatur gekühlte Lösung von Cyclohexylamin in Toluol wurde unter kräftigem Rühren zugetropft (Versuch 35). Es trat sofort Niederschlagsbildung sowie Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung ein. Nachdem alles zugetropft war, wurde noch einige Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Die entstandenen Gase wurden mit Stickstoff durch Natronlauge geleitet. Der Schwefeldioxyd-Nachweis war eindeutig positiv (ein Teil des Schwefeldioxyds blieb im Toluol gelöst). Der Chlorwasserstoffnachweis verlief negativ.

Der Niederschlag bestand aus 90% Cyclohexylamin-Chlorsulfonat $C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}C$ und 10% Cyclohexylaminhydrochlorid. Das Chlorsulfonsäure-Salz ergab beim Liegenlassen an der Luft und Umkristallisieren aus absolutem Äthanol reines saures Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$ Smp. 117-118° (siehe Versuch 20). Nach Abziehen des Toluols an der Kolonne verblieb als Rückstand symmetrisches Dicyclohexylsulfamid $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$. Dem Produkt haftete ein stechender, zu Tränen reizender Geruch an. Diese Eigenschaften würden für die Entstehung eines Sulfamidsäurechlorids sprechen. Eine Isolierung desselben war nicht möglich.
Als nächstes sollte der Versuch in größeren Ansätzen sowie in verschiedenen Lösungsmitteln wiederholt werden.

7. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin

a) bei +2°C in absolutem Benzol im Molverhältnis 1:2

Beim Zusammengeben beider Lösungen war wieder Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung zu beobachten. Die Niederschlagsbildung trat sofort ein (Versuch 36). Der Niederschlag bestand wieder aus Chlorsulfonsäuresalz, das durch Cyclohexylaminhydrochlorid verunreinigt war. Die Ausbeute betrug 68% d. Th.

Aus dem Filtrat konnte neben symmetrischen Dicyclohexylsulfamid einige Tropfen Chlorbenzol Sdp. 133°C isoliert werden. Beim Abziehen des Benzols an der Kolonne ging kein Vorlauf über (hier müßte Sulfurylchlorid kommen!).

b) bei -60°C in absolutem Toluol im Molverhältnis 1:2

Der sichtbare Reaktionsablauf war dem des vorhergehenden Versuches gleich. Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung traten wieder ein. Der Niederschlag bestand aus 90% Chlorsulfonsäuresalz und 10% Cyclohexylaminhydrochlorid (Versuch 37). Die Ausbeute betrug 98% d. Th. bezogen auf reines $C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl$. Das Toluol wurde bei Sdp. 110°C an der Kolonne abgezogen. Der Rückstand bestand aus symmetrischem Dicyclohexylsulfamid, sowie etwas Benzylchlorid, dessen Bildung sich wie folgt erklären läßt: Disulfurylchlorid zerfällt teilweise in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd. Ersteres zerfällt dabei weiter in Schwefeldioxyd und Chlor. Nach M.S.KHARASCH [50] wird Toluol ohne Peroxydkatalysator im Licht langsam seitenkettenchloriert. Andererseits erfolgt auch durch Einwirkung von Halogen bei erhöhter Temperatur (wir destillierten das Toluol bei 110°C ab) Chlorierung der Seitenkette.
Ein Versuch mit dem niedriger siedenden Lösungsmittel n-Pentan führte ebenfalls nur zur Isolierung von Zersetzungsprodukten (Versuch 38). Wie der letzte Versuch der Reihe noch zeigen wird, spielen sich bei dieser Umsetzung folgende Reaktionen ab: ein Teil des Disulfurylchlorids zerfällt in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd. Ein Großteil reagiert wie folgt: (siehe Theorie III Seite 25)

$$S_2O_5Cl_2 + 2\ C_6H_{11}NH_2 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + \underset{(V)}{C_6H_{11}NH\text{-}SO_2\text{-}Cl}. \quad (52)$$

Das in der Literatur unbekannte Cyclohexylsulfamidsäurechlorid (V) reagiert sofort mit dem Cyclohexylamin unter Bildung des symmetrischen Dicyclohexylsulfamids weiter.

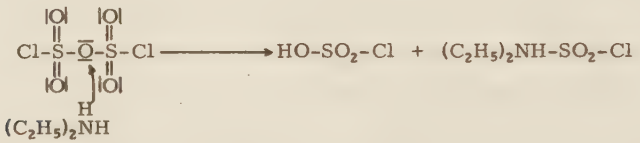
$$C_6H_{11}NH\text{-}SO_2\text{-}Cl + C_6H_{11}NH_2 \longrightarrow (C_6H_{11}NH)_2SO_2 + HCl. \quad (58)$$

Der entstandene Chlorwasserstoff wird in einem geringen Prozentsatz von dem im Unterschuß eingesetzten Amin als Cyclohexylaminhydrochlorid gebunden.

8. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Diäthylamin bei +2°C in absolutem Benzol im Molverhältnis 1:2

Tropfte man zur Disulfurylchlorid-Lösung eine Diäthylamin-Benzollösung, so entstand wieder zu einem Teil Schwefeldioxyd und Chlor. Zunächst schied sich ein benzolunlösliches Öl ab, das nach längerem Rühren fest wurde (Versuch 39). Der Niederschlag bestand aus Diäthylamin-Chlorsulfonat (86% d. Th.). Das Lösungsmittel Benzol wurde an der Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und nach Abziehen des Äthers destilliert.

Es konnte auf diese Weise in einer Ausbeute von 50% reines Diäthylsulfamidsäurechlorid gewonnen werden. Die Eigenschaften stimmten genau mit den in der Literatur hierfür angegebenen überein. Die Reaktion läuft hauptsächlich nach Theorie III ab:



(59)

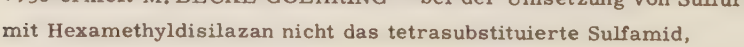
(60)

Die Möglichkeit, daß Diäthylsulfamidsäurechlorid nach der von R. BEHREND [30] angegebenen Methode entstand, ist sehr unwahrscheinlich. Dieser setzt einen starken Überschuß an Sulfurylchlorid mit festem Diäthylaminhydrochlorid ohne Lösungsmittel bei +60°C und stundenlangem Rühren um. Seine Ausbeute betrug hierbei ca. 70% d. Th.

IV. Umsetzung von silylsubstituierten Amiden mit Disulfurylchlorid

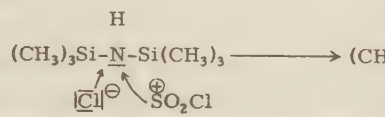
1. Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Disulfurylchlorid in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 2:1

1958 erhielt M. BECKE-GOEHRING [50] bei der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Hexamethyldisilazan nicht das tetrasubstituierte Sulfamid,

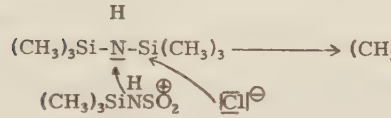


(61)

sondern nur das disubstituierte Sulfamid, das durch heterolytische Spaltung wie folgt entstanden ist:



(62)



(63)

Tropfte man zu einer benzolischen Lösung von Natrium-bis-trimethylsilylamid eine Lösung von Disulfurylchlorid in absolutem Benzol, so entstand ein gelbgrüngefärbter Niederschlag von schleimiger Beschaffenheit (Versuch 40). Der während der Reaktion durchgeleitete Stickstoff trieb Schwefeldioxyd in die vorgelegte Natronlauge über. Nach dem Verkochen mit Wasserstoffperoxyd war kein Chlorid zu finden. Der Niederschlag ließ sich sehr schlecht an der G3-Fritte absaugen. Er hatte folgende Eigenschaften: Reagiert mit Wasser (p_H = 3-4), hygroskopisch, an der Luft leichte Gelbfärbung, Sulfat und Chloridnachweis positiv. Eine Trennung vom Kochsalz, das bei der Reaktion

$$2\ [(CH_3)_3Si]_2NNa + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow 2\ NaCl + [(CH_3)_3Si]_2N\text{-}S_2O_5\text{-}N[Si(CH_3)_3]_2 \qquad (10)$$

entstanden sein müßte, war weder durch Sublimieren, noch durch Umkristallisationsversuche zu erzielen.

Eine Gesamtanalyse ergab folgendes Bild: Das Gemisch bestand aus 13.2% Kochsalz und einer oder mehrerer Verbindungen, die 14.7% S, 7.3% Si und 14.8% Na enthielten. Die Werte stimmten weder für eine Umsetzung nach Gleichung 10, noch für Produkte, die als Folgereaktionen des Zerfalls von Disulfurylchlorid in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd entstanden sein könnten:

$$[(CH_3)_3Si]_2NNa + SO_3 \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2NSO_3Na \qquad (64)$$

$$2\ [(CH_3)_3Si]_2NNa + SO_2Cl_2 \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2N\text{-}SO_2\text{-}N[Si(CH_3)_3]_2 + 2\ NaCl \qquad (65)$$

$$2\ [(CH_3)_3Si]_2NNa + SO_2Cl_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiN(Na)\text{-}SO_2\text{-}NSi(CH_3)_3(Na) + 2\ (CH_3)_3SiCl \qquad (66)$$

Im Filtrat konnte nach Abziehen des Benzols etwas Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan gefunden werden. Der Rückstand bestand aus einer oder mehreren Verbindungen, deren Analysenwerte S = 8.9%, Cl = 6.2%, Na = 14.9%, Si = 8.3% auf einen Reaktionsschritt nach obigen Gleichungen hindeuten. Gleichzeitig fand schwache Chlorierung der Methylgruppe statt. Der dabei entstandene Chlorwasserstoff macht auch die Bildung des Hexamethyldisilazans verständlich.

$$[(CH_3)_3Si]_2NNa + HCl \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2NH + NaCl \qquad (67)$$

Nachdem Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Disulfurylchlorid derart kompliziert und unübersichtlich reagierte, sollten die Reaktionsschritte mit den Zerfallsprodukten Schwefeltrioxyd und Sulfurylchlorid einzeln untersucht werden.

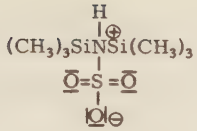
2. Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Schwefeltrioxyd

a) in absolutem Xylol bei -30°C

Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid hat die unangenehme Eigenschaft, daß es nur in Benzol, Toluol und Xylol löslich ist. Lösungsversuche in den für Schwefeltrioxyd gut geeigneten Lösungsmitteln wie Chloroform, 1,2-Dichloräthan und flüssigem Schwefeldioxyd führten zu keinem Erfolg, da das Natriumsalz mit diesen Verbindungen reagierte.
Destillierte man in eine xylolische Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid-Lösung bei -30°C Schwefeltrioxyd aus Oleum ein, so fand fast ausschließlich Sulfurierung des Lösungsmittels statt (Versuch 41).

b) ohne Lösungsmittel

Hierbei kondensierte man bei -60°C und kräftigem Rühren langsam Schwefeltrioxyd, das mit Stickstoff übergetrieben wurde, auf das Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid auf (Versuch 42). Die Reaktion erfolgte nur oberflächlich. Die Analysenwerte deuten auf eine teilweise Entstehung des Natriumsalzes der NN'-bis-trimethyl-silyl-amidosulfonsäure $[(CH_3)_3Si]_2NSO_3Na$ hin. Nebenbei fanden bei der robusten Versuchsdurchführung (eine andere ist aber nicht möglich) auch Redoxreaktionen statt. Die Ergebnisse, welche BECKE-GOEHRING [50] bei der Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit Schwefeltrioxyd erhielt, konnten wir nicht bestätigen. Ihr Addukt von Schwefeltrioxyd an Hexamethyldisilazan



gab schon bei Zimmertemperatur leicht Schwefeltrioxyd wieder ab. Unsere Verbindung gab erst nach stundenlangem Behandeln an der Ölpumpe etwas Schwefeltrioxyd ab.

3. Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Sulfurylchlorid in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 2:1

Brachte man zu einer benzolischen Lösung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid unter kräftigem Rühren eine Lösung von Disulfurylchlorid in Benzol, so entstand leichte Gelbgrünfärbung und ein schleimiger Niederschlag (Versuch 43). Er wurde an der G3-Fritte abgesaugt und hatte folgende Eigenschaften:
Reagiert mit Wasser (p_H = 7), etwas hygroskopisch, Chlorid- und Sulfatnachweis verliefen positiv. Eine Trennung der einzelnen Verbindungen durch Sublimieren oder Umkristallisieren war nicht möglich.
Die Analysenwerte deuten auf ein Gemisch von Kochsalz und der nach Gleichung 66 gefundenen Verbindung hin.
Im Filtrat wurde Trimethylchlorsilan, Hexamethyldisilazan, Spuren Chlorbenzol und einige Kristalle an $(CH_3)_3SiN(H)-SO_2-N(H)Si(CH_3)_3$ gefunden (siehe Gleichung 63!).

Um genauere Aussagen machen zu können, werden die Umsetzungen von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid und Sulfurylchlorid in größeren Ansätzen noch durchgeführt.

C. Beschreibung der Versuche

I. Darstellung der Ausgangsmaterialien

1. Reinigung des Stickstoffs

Wegen der starken Feuchtigkeitsempfindlichkeit eines Großteils meiner Reaktionsprodukte, sowie zur genauen Überprüfung des Reaktionsablaufes war es zweckmäßig, bei allen Umsetzungen gereinigten und absolut trockenen Stickstoff zu verwenden. Der Stickstoff wurde zu diesem Zwecke durch einen auf 170°C geheizten Kupferturm, der mit einem von der BASF [51] fertig gelieferten Katalysator gefüllt ist, geschickt. Anschließend wurde er über Schwefelsäure, festem Alkali und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

2. Darstellung von Dimethylsulfamidsäurechlorid [30]

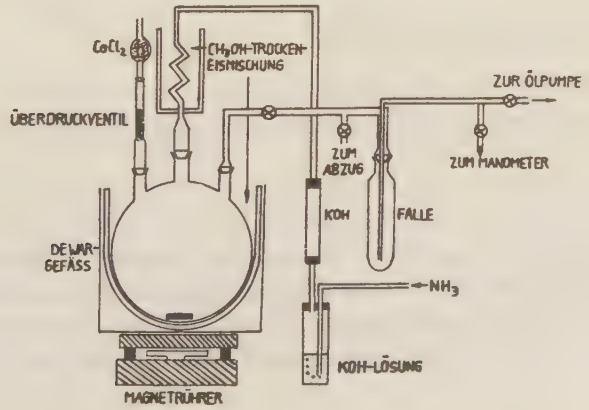
Zu diesem Zwecke wird festes Dimethylaminhydrochlorid und ein Überschuß an Sulfurylchlorid mehrere Stunden lang auf +60°C erwärmt.

$$(CH_3)_2NH \cdot HCl + SO_2Cl_2 \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl + 2\ HCl \qquad (68)$$

Das Säurechlorid wird durch Aufarbeiten mit Wasser gereinigt und fraktioniert destilliert.

3. Darstellung von wasserfreiem Natriumsulfid [52]

Am besten hatte sich hierbei folgende Apparatur bewährt:



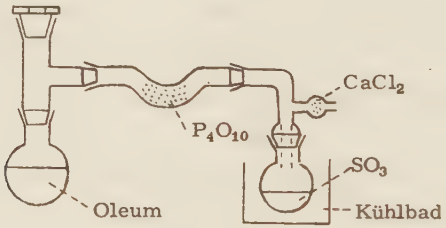
Zu der Ammoniak-Natrium-Lösung wurde bei tiefer Temperatur durch eine Birne (sie wurde an der Stelle des Überdruckventils aufgesetzt) portionsweise Schwefel zugesetzt:

$$2\,Na + S \longrightarrow Na_2S \qquad (69)$$

Es wurde in 100proz. Ausbeute ein Natriumsulfid dargestellt, dessen Reinheit durch Titration mit Jod zu 98% bestimmt wurde.

4. Darstellung von Schwefeltrioxyd

Aus handelsüblichem Oleum wurde aus der untenstehenden Apparatur Schwefeltrioxyd über Phosphorpentoxyd, das mitgerissene Schwefelsäuretröpfchen abfängt, destilliert.



Auf diese Weise erhielt man reinstes und gut zu handhabendes Schwefeltrioxyd.

5. Darstellung von Disulfurylchlorid [53]

Disulfurylchlorid wurde am besten durch Einwirkung eines Überschusses von trockenem Tetrachlorkohlenstoff auf reines Schwefeltrioxyd gewonnen:

$$CCl_4 + 2\,SO_3 \longrightarrow S_2O_5Cl_2 + COCl_2 \qquad (70)$$

Es erwies sich als günstig, bei der Umsetzung flüssiges Schwefeltrioxyd zu verwenden. Auf diese Weise konnte die Reaktionsdauer auf ein beträchtliches Maß herabgesetzt werden. Der überschüssige Tetrachlorkohlenstoff wurde an der Kolonne abdestilliert. Ein Aufarbeiten des Rückstandes mit Eisstückchen zur

Vernichtung mitentstandener Chlorsulfonsäure erübrigte sich. Durch zweimaliges Destillieren erhielt man reinstes Disulfurylchlorid.

Analysenwerte:

Schwefel:

Einwaage 113.5 mg

Auswaage 245.5 mg $BaSO_4$ ≙ 29.6% S (Theorie = 29.7%)

Infrarot-Spektrum.

Die Banden meines Spektrums stimmten genau mit den nach E. A. ROBINSON [54] vermessenen überein.

	SO_2 (sym) cm^{-1}	SO_2 (asym) cm^{-1}
Gefunden:	1208	1444
Nach ROBINSON	1209	1444

6. Darstellung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid [55]

7. Darstellung von Hexamethyldisilazan [56,57]

Hexamethyldisilazan wird durch Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Trimethylchlorsilan und leichtem Rückflußkochen dargestellt:

$$(CH_3)_3SiCl + 2\ NH_3 \longrightarrow (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 + NH_4Cl. \quad (71)$$

Aus dem Hexamethyldisilazan kann durch Rückflußkochen mit einer benzolischen Natriumamid-Suspension das Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid gewonnen werden:

$$[(CH_3)_3Si]_2NH + NaNH_2 \longrightarrow (CH_3)_3Si\text{-}\underset{\underset{Na}{|}}{N}\text{-}Si(CH_3)_3 + NH_3. \quad (72)$$

8. Trocknen von Lösungsmitteln

Benzol, Äther und n-Pentan wurden mit Calziumchlorid vorgetrocknet und anschließend mit Natriumdraht getrocknet. Die geringsten Spuren an Feuchtigkeit wurden mit der Benzophenon-Methode nachgewiesen. (Destillieren über Natriumdraht und Benzophenon bis blaue Farbe der Radikale auftritt.)

Chloroform wurde mehrmals über Phosphorpentoxyd destilliert.

Äthanol wurde nach der Phthalsäure-Diäthylester-, Methanol nach der Magnesium-Methode getrocknet.

II. Analytische Verfahren

a) Qualitative, sowie quantitative Schwefeldioxyd- und Chlorid-Bestimmung

Beide Gase wurden in Natronlauge aufgefangen.
1-2 ml der Lösung wurden zu schwachessigsaurer 0.1n Jodlösung gegeben und der Überschuß an Jod mit 0.1n Natriumthiosulfat-Lösung gegen Stärke zurücktitriert [58].
Die alkalische Schwefeldioxyd-Chlorwasserstoff-Lösung wurde mit 30proz. Wasserstoffperoxyd zum Sulfat oxydiert und anschließend Chlorid gravimetrisch nach b) bestimmt.

b) Quantitative Schwefel- und Halogen-Bestimmung

100-200 mg der Substanz wurden nach dem Verfahren von B. WURZSCHMITT [59] aufgeschlossen, die Lösung auf 250 ml aufgefüllt und hiervon jeweils 50 ml entnommen.
Schwefel wurde gravimetrisch [60] als $BaSO_4$ gefällt und geglüht. Chlorid wurde gravimetrisch als Silberchlorid gefällt und argentometrisch nach MOHR titriert [61].

c) Quantitative Natriumbestimmung

Sie wurde nach einer Vorschrift von R. FRESENIUS [62] durchgeführt.

d) Quantitative Stickstoffbestimmung

300-400 mg der Substanz wurden in einer KJELDAHL-Apparatur [63] mit 30proz. Natronlauge versetzt. Das dabei freiwerdende Amin wurde in vorgelegte 0.1n Salzsäure geleitet und der Überschuß der Säure unter Verwendung eines Kontrastindikators mit 0.1n Natronlauge zurücktitriert.

e) Quantitative Siliziumbestimmung [64]

100-200 mg der Substanz wurden in der WURZSCHMITT-Bombe aufgeschlossen, und nach dem Herauslösen mit Wasser sofort mit Salzsäure angesäuert. Nach mehrmaligem Eindampfen wurde die Kieselsäure in einem Schwarzbandfilter aufgefangen und geglüht.

f) Quantitative C-H- und N-Analyse

C-H und gelegentlich auch Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt.

g) Cyanidabbau

1-3 ml der wäßrigen Reaktionsprobe wurden vorsichtig unter Schütteln zu 10 ml 5proz. KCN- oder NaCN-Lösung getropft. Nach etwa 5-10 Minuten wurde mit 30 ml 2n Schwefelsäure angesäuert und rasch mit 0.1n Jodlösung titriert.

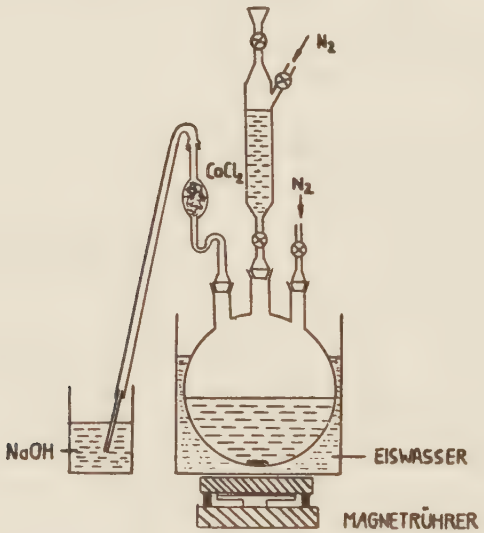
III. Durchführung der Versuche

1. Umsetzung von Natriumsulfid mit Dimethylsulfamidsäurechlorid

Versuch 1

Zweck: Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserhaltigem Natriumsulfid im Molverhältnis 2:1 bei +10°C in absolutem Methanol als Lösungsmittel.

Durchführung: Zur Versuchsdurchführung hat sich in allen Fällen folgende Apparatur als die günstigste erwiesen:



In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden 4 g (0.026 Mol) Dimethylsulfamidsäurechlorid in 30 ml absolutem Methanol gelöst. Dazu wurden innerhalb einer Stunde eine Lösung von 3g (0.012 Mol) $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ in 30 ml Methanol getropft. An der Eintropfstelle entstand leichte Gelbfärbung und Niederschlagsbildung. Nachdem alles zugetropft war, wurde noch ca. 10 Stunden weitergerührt und anschließend vom weißen Niederschlag an der G3-Fritte abgesaugt.
Eigenschaften des Niederschlags: Vollkommen wasserlöslich ($p_H = 7$), mit Silbernitrat rein weißer Niederschlag von Silberchlorid, keine Braun- oder

Schwarzfärbung, die auf die Entstehung einer Thiosulfat- oder Trithionatverbindung schließen ließe.
Ausbeute 1.2 g (Theoretisch 1.3g) reines Kochsalz.
Aufarbeitung des Filtrats:
Das Lösungsmittel Methanol wurde bei +30°C vorsichtig am Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das in geringem Überschuß eingesetzte Dimethylsulfamidsäurechlorid wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit absolutem Äther entfernt (nach Abziehen des Äthers blieb nur Dimethylsulfamidsäurechlorid zurück). Als ätherunlöslicher Rückstand verblieb ein gelbliches Öl, das nach längerem Trocknen am Ölpumpen-Vakuum zu Kristallen erstarrte. Ausbeute 2.8 g (73% d.Th.).

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus absolutem Äthanol wurden schöne weiße Nadeln mit folgenden Eigenschaften erhalten:
Sie waren vollkommen wasserlöslich (p_H = 6-7), Smp. 134-136°C. Das Infrarot-Spektrum zeigte bei 2.8, sowie 9,4, 9,6 und 9,8 μ die charakteristischen OH- und Trithionat-Banden. Mit Silbernitrat versetzt, entstand ein weißer, dann ein gelber, brauner und zuletzt schwarzer Niederschlag, der als charakteristischer Nachweis für Thiosulfat oder Polythionat angesehen werden kann. Der Cyanidabbau - als Nachweisreaktion für Trithionat - verlief eindeutig positiv.

Analysen:

Schwefel: (WURZSCHMITT)

Einwaage 192.4 mg
Auswaage 475.3 mg $BaSO_4$ ≙ 33.9% S (Theorie 33.8%)

C-H-Analyse:

Einwaage 5.740 mg
mg CO_2 3.500 mg = 16.64% C (Theorie 16.9%)
mg H_2O 4.812 mg = 5.45% H (Theorie 5.6%)

Ergebnis: Dimethylsulfamidsäurechlorid reagiert mit wasserhaltigem Natriumsulfid unter Bildung des Dimethyldiamids der Trithionsäure $(CH_3)_2$-N-SO_2-S-SO_2N$(CH_3)_2$, das sich sofort mit Wasser zum neutralen Dimethylammoniumsalz der Trithionsäure umlagert.

Versuch 2

Zweck: Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit Natriumsulfid, das genau zwei Mol Wasser enthält.

Durchführung: Zu einer Lösung von 7.5 g Dimethylsulfamidsäurechlorid (0.052 Mol) in 40 ml Methanol wurde innerhalb einer Stunde unter Rühren eine Lösung von 2.9 g $Na_2S \cdot 2\ H_2O$ (0.025 Mol) in 40 ml Methanol getropft. Das wasserhaltige Natriumsulfid wurde aus wasserfreiem durch Zusatz der äqivalenten Menge Wasser hergestellt.
An der Eintropfstelle entstand wieder Gelbfärbung und Niederschlagsbildung. Zur quantitativen Umsetzung wurde noch mehrere Stunden weitergerührt, und dann der alkoholunlösliche Anteil an der G3-Fritte abgesaugt.
Ausbeute 2.8 g reines Kochsalz. Ein Teil hiervon wurde aus dem Filtrat gewonnen (Theorie 2.85 g Kochsalz).

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach vorsichtigem Abziehen des Alkohols am Wasserstrahl-Vakuum verblieb als Rückstand ein gelbes Öl, das von etwas Niederschlag (es war Kochsalz) durchsetzt war. Nach Absaugen desselben an der G3-Fritte wurde das Öl kristallin. Dem Kochsalz hafteten Spuren des Öls an; es war durch Waschen mit Äthanol entfernbar.
Ausbeute 5.5 g (80% d. Th.)
Eigenschaften: Nach Umkristallisieren aus absolutem Äthanol Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 133-135°C. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Versuch 1 dargestellten Produkt betrug 133-135°C. Infrarot-Spektrum, Cyanidabbau, sowie Reaktion mit Silbernitrat verliefen wie im vorhergehenden Versuch.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit $Na_2S \cdot 2\ H_2O$ entstand wiederum über das Diamid der Trithionsäure als Zwischenstufe das Dimethylammoniumsalz der Trithionsäure in ziemlich guter Ausbeute: $[(CH_3)_2NH]_2 \cdot H_2S_3O_6$.

Versuch 3

Zweck: Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid im Molverhältnis 2:1 bei Zimmertemperatur in absolutem Methanol als Lösungsmittel.

Durchführung: In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden 7.5 g (0.052 Mol) Dimethylsulfamidsäurechlorid in 40 ml absolutem Methanol gelöst. Hierzu wurde unter Rühren und Stickstoffatmosphäre während einer Stunde 2 g (0.025 Mol) Natriumsulfid, gelöst in 40 ml absolutem Methanol (wasserfreies Natriumsulfid löst sich nicht vollständig darin, es bildet teilweise eine feinverteilte Suspension) getropft. An der Eintropfstelle entstand nach einigen Tropfen Gelbfärbung sowie Niederschlagsbildung. Nach ca. zehnstündigem Rühren wurde vom Unlöslichen an der G3-Fritte abgesaugt.
Der unlösliche Anteil bestand aus 2.8 g Kochsalz, das Spuren Schwefel enthielt. Mit Silbernitrat war keine Gelb-, Braun- und Schwarzfärbung zu beobachten.

Aufarbeitung des Filtrats:
Bei +30°C wurde vorsichtig der Alkohol am Wasserstrahl-Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde zur Entfernung des im geringen Überschuß eingesetzten Dimethylsulfamidsäurechlorids einige Male mit absolutem Äther gewaschen. Der Äther enthielt nach Aufarbeitung nur das Säurechlorid. Der ätherunlösliche Anteil wurde an der G3-Fritte abgesaugt und mehrere Stunden an der Ölpumpe getrocknet. Es schieden sich keine Kristalle ab, sondern nach ca. zwei Stunden war am Rand des Gefäßes leichte Schwefelabscheidung zu beobachten. Das Öl wurde sofort auf seine Eigenschaften untersucht: wasserlöslich (p_H = 1-2), dabei setzte stärkere Schwefelausscheidung ein, Jodverbrauch positiv, mit Silbernitrat charakteristisch gefärbter Niederschlag, der auf Thiosulfat oder Polythionat schließen ließ. Als einzige Analyse war Schwefel bestimmbar, bevor größere Zersetzung eintrat.

Schwefel (WURZSCHMITT)

Einwaage 194.2 mg
Auswaage 478.8 mg $BaSO_4$ ≙ 34.0% S
Weitere Analysen wurden nicht mehr durchgeführt. Als Zersetzungsprodukte des Öls waren Schwefeldioxyd, Schwefel und Tetramethylsulfamid nachweisbar. Der theoretische Schwefelwert für das Dimethyldiamid der Trithionsäure wäre 38.7%.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid konnte zunächst ein Öl erhalten werden, dessen Eigenschaften auf das mögliche Vorhandensein eines Diamids der Trithionsäure schließen ließen. Wegen des rasch eintretenden Zerfalls der Verbindung konnten nur noch Zersetzungsprodukte isoliert werden. Dieser Versuch wurde noch mehrmals wiederholt. Es konnte aber bei keinem Versuch wieder ein Öl erhalten

werden, das sich erst beim Aufarbeiten zersetzte. Der Schwefel fand sich immer schon in guter Ausbeute beim alkoholunlöslichen Anteil, also beim Kochsalz.

Versuch 4

Zweck: Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid bei $0^{o}C$ im Molverhältnis 2:1 in absolutem Methanol als Lösungsmittel.

Durchführung: Zu einer Lösung von 7.5 g (0.052 Mol) Dimethylsulfamidsäurechlorid in 40 ml Methanol wurde unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff eine Lösung von 2 g (0.025 Mol) Natriumsulfid in 40 ml Methanol innerhalb einer Stunde zugetropft. Es entstand wiederum Gelbfärbung an der Eintropfstelle sowie Niederschlagsbildung. Der Niederschlag wurde an der G3-Fritte abgesaugt. Er bestand je zur Hälfte aus Kochsalz und Schwefel. Der während der Reaktion durchgeleitete Stickstoff ergab beim Überleiten in Natronlauge eindeutigen Schwefeldioxydnachweis.

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abziehen des Methanols bei $+30^{o}C$ am Wasserstrahl-Vakuum blieb ein Öl zurück, das nach Waschen mit Äther fest wurde. Die Kristalle wurden im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Sie hatten folgende Eigenschaften: Nur zu einem Teil wasserlöslich (p_H = 2), mit Silbernitrat schwache Thiosulfat- bzw. Polythionatnachweisreaktion. Beständig beim Aufheben im Eisschrank.

Analysen:

Schwefel: (WURZSCHMITT)

Einwaage 133.2 mg
Auswaage 209.1 mg $BaSO_4$ $\hat{=}$ 21.6% S

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage 308.1 mg
20.3 ml Verbrauch 0.1n HCl $\hat{=}$ 9.2% N

C-H-Analyse:

Einwaage 2.750 mg
mg CO_2 2.037 $\hat{=}$ 20.2% C
mg H_2O 1.680 = 6.8% H

Auf Grund der Analysenwerte sowie der Eigenschaften der Verbindung handelt es sich hierbei hauptsächlich um das Betain des Dimethylsulfamidsäure-methylesters.

Ergebnis: Bei der Umsetzung beider Komponenten bei niedrigerer Temperatur entstand nicht das gewünschte NN'-Dimethyldiamid der Trithionsäure, sondern Zersetzungsprodukte und geringfügige Veresterung des Säurechlorids, was bei der Anwendung eines größeren Überschußes an Säurechlorid im nächsten Versuch bewiesen werden konnte.

Versuch 5

Zweck: Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid im Molverhältnis 3:1 bei 0°C in absolutem Methanol als Lösungsmittel.

Durchführung: Die Zutropfdauer des in 30 ml Methanol gelösten 1 g (0.013 Mol) Natriumsulfids zu der methanolischen Lösung von 6g (0.04 Mol) Dimethylsulfamidsäurechlorids in 40 ml Lösungsmittel betrug eine Stunde. Es wurde mit Eiswasser gekühlt und von Anfang an der Kolben gegen Licht geschützt. Der erste Niederschlag entstand ziemlich spät. Es wurde noch über Nacht weiter gerührt und dann an der G3-Fritte abgesaugt. Eigenschaften des Niederschlags: Teilweise wasserlöslich (p_H = 6-7), mit Silbernitrat rein weißer Niederschlag. Der dem Produkt anhaftende Schwefel war mit Schwefelkohlenstoff durch Extraktion entfernbar.

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abziehen des Methanols verblieben als Rückstand zwei Schichten, deren obere abdekantiert und destilliert wurde. Es wurden 2.5 g unumgesetztes Dimethylsulfamidsäurechlorid zurückgewonnen. Die untere Schicht, ein leicht gelblich gefärbtes Öl, war in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Wasser unlöslich. Das Öl wurde je zweimal mit Äther und Wasser gewaschen. Dabei wurde es fest.
Ausbeute 0.5 g. Eigenschaften: Unlöslich in den obengenannten Lösungsmitteln. Zersetzungspunkt 245-248°C.

Schwefelanalyse:

Einwaage 89.4 mg
Auswaage 148.6 mg $BaSO_4$ $\hat{=}$ 22.8% S (Theorie 23.0%)
Es handelte sich bei der isolierten Verbindung um das Betain des Methylesters des Dimethylsulfamidsäurechlorids. $(CH_3)_3\overset{+}{N}SO_3^-$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid im Unterschuß bei 0°C reagierte infolge des langen Rührens das Dimethylsulfamidsäurechlorid mit dem Lösungsmittel Methanol zum veresterten Säurechlorid, das sich bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen (Abziehen des Methanols bei +30°C) schneller in das entsprechende Methylbetain umlagert. Seine Eigenschaften stimmten mit den in der Literatur hierfür angegebenen genau überein.

Versuch 6

Zweck: Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid im Molverhältnis 2:1 bei -30 bis -35°C in absolutem Methanol als Lösungsmittel.

Durchführung: Bei -30°C wurde zu 7.5 g (0.052 Mol) Dimethylsulfamidsäurechlorid, gelöst in 50 ml Methanol, unter Rühren eine Lösung von 2 g (0.025 Mol) Natriumsulfid in 40 ml Methanol getropft. Es entstand wieder Gelbfärbung und Niederschlagsbildung nach einigen Tropfen. Nach der Zutropfdauer von 1½ Stunden wurde noch vier Stunden bei -30 bis -40°C weitergerührt. Der Niederschlag wurde dann sofort an der G3-Fritte abgesaugt, am Ölpumpen-Vakuum getrocknet und untersucht. Ausbeute 1 g.
Eigenschaften des Niederschlags: besteht aus Kochsalz und Schwefel, sowie in geringem Maße aus einer Verbindung, die Thiosulfatreaktion zeigte. Eine Isolierung war infolge der geringen Menge nicht möglich. Durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel konnte keine Abtrennung vom Kochsalz erzielt werden.

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abziehen des Methanols (dazu war Schwefeldioxyd nachweisbar) blieb fast nur noch unumgesetztes Dimethylsulfamidsäurechlorid zurück. Nach dem Ausschütteln mit Äther hinterblieben als unlöslicher Rückstand einige Tropfen eines Öls, das zum Analysieren zu wenig war. Der Äther wurde abgezogen. Zurück blieb nur reines unumgesetztes Dimethylsulfamidsäurechlorid.

Ergebnis: Dimethylsulfamidsäurechlorid reagiert bei tiefen Temperaturen nur in geringem Maße mit dem Natriumsulfid. Die Reaktionsprodukte lassen auf Zersetzung schließen. Bei der Thiosulfatverbindung dürfte es sich um die erste Stufe der Umsetzung, das Natriumsalz der Dimethylamidothioschwefelsäure, handeln, was bei dieser tiefen Temperatur verständlich wäre.

Versuch 7

Zweck: Umsetzung von wasserfreiem Natriumsulfid mit zwei Mol Dimethylsulfamidsäurechlorid bei +20°C in absolutem Methanol als Lösungsmittel.

Durchführung: In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden 2.0 g (0.025 Mol) wasserfreiem Natriumsulfid in 40 ml Methanol gelöst. Dazu wurde unter Rühren innerhalb von drei Stunden eine Lösung von 7.5 g (0.05 Mol) Dimethylsulfamidsäurechlorid in 40 ml Methanol getropft. Es enstanden während des Zutropfens sämtliche für Polysulfide charakteristische Farbtöne. Am Schluß war der Niederschlag rein weiß. Der Stickstoff wurde durch Natronlauge geleitet. Es war auf diese Weise kein Schwefeldioxyd nachweisbar. Der Niederschlag wurde an der G3-Fritte abgesaugt und hatte nach dem Trocknen an der Ölpumpe folgende Eigenschaften: Ausbeute 2.0 g.
Teilweise wasserlöslich (p_H = 7), unlösliches war Schwefel. Mit Silbernitrat entstand rein weißer Niederschlag von Silberchlorid, eine Thiosulfatreaktion war nicht zu beobachten.
Analyse:
Chlorid (MOHR)

Einwaage 358.2 mg
42.5 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 42.0% Cl ≙ 69.5% NaCl

Der Niederschlag bestand demnach aus 1.4 g Kochsalz und 0.6 g Schwefel.

Aufarbeitung des Filtrats:
Das Schwefeldioxyd wurde durch Abziehen des Methanols an der Ölpumpe derart gewonnen, daß man es in der Kühlfalle auffing und jodometrisch bestimmte. Die auf diese Weise gefundene Menge an Schwefeldioxyd betrug 1.4 g. Der Rückstand war fest. Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen 5.5 g. Eigenschaften des Rückstandes:
teilweise wasserlöslich (p_H = 7), mit Silbernitrat rein weißer Niederschlag von Silberchlorid, Sulfatnachweis negativ.
Beim Behandeln der Substanz mit absolutem Äther wurden aus dem Gemisch 3.5 g Tetramethylsulfamid $(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2$ isoliert.
Smp. 72°C, Lit. 72°C. Die weiteren Eigenschaften stimmten mit den in der Literatur hierfür angegebenen genau überein.
Als ätherunlösliches blieb Kochsalz und Schwefel zurück. Ausbeute 1.5 g
Chloridanalyse (MOHR)
Einwaage 142.9 mg
22.6 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 56.3% Cl ≙ 93% NaCl.

Umgerechnet ergaben die Werte 1.4 g Kochsalz und 0.1 g Schwefel.
Die Gesamtbilanz ergab folgendes Bild: Bei einer quantitativen Umsetzung sowie bei einem quantitativen Zerfall des NN'-Dimethyldiamids der Trithionsäure in Tetramethylsulfamid, Schwefeldioxyd und Schwefel müßten sich folgende Werte ergeben:
Berechnet: 0.8 g Schwefel, 3.9 g Tetramethylsulfamid und 1.6 g Schwefeldioxyd.
Gefunden: 0.7 g Schwefel, 3.5 g Tetramethylsulfamid und 1.4 g Schwefeldioxyd.

Ergebnis: Legte man im Gegensatz zu früheren Versuchen wasserfreies Natriumsulfid vor und tropfte langsam Dimethylsulfamidsäurechlorid bei +20°C zu, so konnten in ziemlich guter Ausbeute die Zersetzungsprodukte des bei dieser Temperatur thermisch instabilen substituierten Diamids der Trithionsäure gewonnen werden.

Versuch 8

Zweck: Umsetzung von wasserfreiem Natriumsulfid mit Dimethylsulfamidsäurechlorid im Molverhältnis 1:2 bei -40°C in absolutem Methanol als Lösungsmittel.

Durchführung: Vorgelegt wurden 2 g wasserfreies Natriumsulfid (0.025 Mol), gelöst in 40 ml Methanol. Zugetropft wurde bei -40°C eine Lösung von 7.5 g (0.05 Mol) Dimethylsulfamidsäurechlorid in 40 ml Methanol. Der sichtbare Reaktionsablauf war der gleiche wie im vorhergehenden Versuch. Isoliert wurden wiederum nur Zersetzungsprodukte.

Ergebnis: Bei -40°C ist das NN'-Dimethylamid der Trithionsäure ebenfalls thermisch instabil und zerfällt in Tetramethylsulfamid, Schwefeldioxyd und Schwefel. Die Umsetzung verläuft in wesentlich geringerer Ausbeute (ca. 30%).

Versuch 9

Zweck: Umsetzung von wasserfreiem Natriumsulfid mit Dimethylsulfamidsäurechlorid im Molverhältnis 1:2 bei +20°C in absolutem Benzol als Lösungsmittel.

Durchführung: Zu einer Suspension von 2 g (0.025 Mol) wasserfreiem Natriumsulfid in 40 ml absolutem Benzol wurde innerhalb von fünf Stunden eine Lösung von 7.5 g (0.05 Mol) Dimethylsulfamidsäurechlorid in 40 ml Benzol getropft. (Das Säurechlorid ist gut benzollöslich.) An der Eintropfstelle entstand Gelb-, mit fortschreitender Reaktionsdauer Orangefärbung. Um eine bessere Umsetzung der heterogenen Reaktion zu erzielen, wurde noch mehrere Stunden weitergerührt. Der Niederschlag wurde an der G3-Fritte abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute 4.0 g. Eigenschaften: Vollkommen wasserlöslich (p_H = 14), mit verdünnten Säuren sofort Schwefelabscheidung, mit Silbernitrat Niederschlag von Silbersulfid. Nach Verkochen mit 30proz. Wasserstoffperoxyd Chloridnachweis eindeutig positiv. Der orangegefärbte Niederschlag bestand aus Kochsalz, Natriumpolysulfiden und unumgesetztem Natriumsulfid.
Aus dem Filtrat konnten 0.7 g reines Tetramethylsulfamidsäurechlorid isoliert werden. Schwefeldioxyd wurde nur qualitativ eindeutig nachgewiesen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung in dem inerten Lösungsmittel Benzol konnte bei heterogener Versuchsdurchführung ebenfalls der thermische Zerfall des NN'-Dimethylamids der Trithionsäure in Tetramethylsulfamid, Schwefeldioxyd und Schwefel, der diesmal mit unumgesetzten Natriumsulfid zu Polysulfiden weiterreagierte, eindeutig nachgewiesen werden.

7. Umsetzung von Aminhydrochloriden mit Disulfurylchlorid

Versuch 10

Zweck: Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit Chlorsulfonsäure im Molverhältnis 1:1 bei +20°C.

Durchführung: In einem 50-ml-Zweihalskolben wurden 4.3 g (37 mMol) Dimethylsulfamidsäurechlorid vorgelegt; dazu ließ man unter Rühren 2 ml (3.5 g/37 mMol) Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur zutropfen. Es entstand Rotfärbung, die immer dunkler wurde. Bis 100°C konnte keine Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet werden. Ab 100°C war schwache HCl-Entwicklung feststellbar. Es wurde noch mehrere Stunden bei 125°C weitergerührt. Beim Aufarbeiten der flüssigen Phase konnten 4.0 g unumgesetztes Dimethylsulfamidsäurechlorid zurückgewonnen werden. Die Chlorsulfonsäure war zu einem Teil in Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd zerfallen.

Ergebnis: Dimethylsulfamidsäurechlorid und Chlorsulfonsäure reagieren in einem Temperaturintervall von +20° bis 100°C nicht unter Bildung eines Dimethyl-Disulfamidsäurechlorids.

Versuch 11

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Dimethylaminhydrochlorid bei +10°C ohne Lösungsmittel.

Durchführung: In einem 50-ml-Kolben mit Stickstoffeinleitungsrohr wurden 6 ml (10.8 g/50 mMol) Disulfurylchlorid vorgelegt. Dazu wurden unter Rühren bei +10°C 3 g (40 mMol) festes Dimethylaminhydrochlorid gegeben. Es trat sofort stürmische Reaktion ein, sowie Schwefeldioxyd-Entwicklung (Geruch) und Grünfärbung (Chlorentwicklung). Nach zwei Stunden wurde vom Niederschlag an der G3-Fritte abgesaugt und mehrere Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Eigenschaften der Kristalle: Smp. 50-60°C, am Hochvakuum nicht destillierbar, sehr hygroskopisch, reagieren mit Wasser heftig, kein Jodverbrauch, entwickeln an der Luft Chlorwasserstoff.

Analysen:

Chlorid (MOHR)

Einwaage 139.0 mg

8.0 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 20.4% Cl (Theorie 22.0%)

Schwefel:

Einwaage	147.0 mg (Hydrolyse)	91.3 mg (WURZSCHMITT)
Auswaage	220.1 mg $BaSO_4$	134.1 mg $BaSO_4$
% S	20.5	20.1 (Theorie 19.8%)

Das Filtrat ergab bei der fraktionierten Destillation einige Tropfen Sulfurylchlorid, sowie etwas unumgesetztes Disulfurylchlorid.

Ergebnis: Disulfurylchlorid und Dimethylaminhydrochlorid reagieren bei +10°C ohne Lösungsmittel unter Bildung von Dimethylamin-Chlorsulfonat, das durch eine Folgereaktion des Zerfalls von Disulfurylchlorid in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd entstand. Das Sulfurylchlorid zerfällt teilweise weiter in Schwefeldioxyd und Chlor.

Versuch 12

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Dimethylaminhydrochlorid in absolutem Äther als Lösungsmittel bei +10°C im Molverhältnis von 1:1.

Durchführung: 5 ml (9 g/40 mMol) Disulfurylchlorid wurden in einem 100 ml Kolben zu 60 ml Äther gegeben. Hierzu wäre zu bemerken, daß das Disulfurylchlorid bei +10°C etwas ätherspaltend wirkt. Unter Rühren wurden zu der Lösung 3.0 g (40 mMol) festes Dimethylaminhydrochlorid gegeben. Es trat deutliche Reaktion ein. Die entstandenen Gase wurden mit dem Stickstoff durch Natronlauge geleitet. Jodometrisch wurden auf diese Weise 1.12 g Schwefel-

dioxyd gefunden. Nach Verkochen mit 30proz. Wasserstoffperoxyd war kein Chlorid nachzuweisen.
Der Niederschlag wurde zur besseren Umsetzung noch mehrere Stunden bei +20°C weitergerührt, an der G3-Fritte abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und zwei Stunden am Ölpumpen-Vakuum getrocknet.
Ausbeute 4.5 g (70% d. Th.)
Eigenschaften: Smp. 65-75°C, sehr hygroskopisch, reagierte mit Wasser heftig, entwickelte an der Luft Chlorwasserstoff, kein Jodverbrauch.

Analysen:
Schwefel: (Hydrolyse)
Einwaage 144.7 mg
Auswaage 208.8 mg $BaSO_4$ ≙ 19.8% S (Theorie 19.8%)

Chlorid: (MOHR)

Einwaage 97.3 mg
6.3 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 21.8% Cl (Theorie 22.0%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage 472.7 mg
29.3 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 8.66% N (Theorie 8.68%)

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abziehen des Äthers (hier war noch starker Schwefeldioxyd-Geruch wahrnehmbar) blieben ca. 1-2 ml einer farblosen Flüssigkeit zurück. Hieraus konnten 0.2 ml reines Dimethylsulfamidsäurechlorid gewonnen werden. Sdp./12 Torr 65°C. Der Rest verkohlte beim Destillieren.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Dimethylaminhydrochlorid in Äther bei +10°C zerfällt Disulfurylchlorid in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd. Ersteres zerfällt teilweise in Schwefeldioxyd und Chlor. Letzteres reagiert mit dem Dimethylaminhydrochlorid zum Dimethylamin-Chlorsulfonat. Das Sulfurylchlorid reagiert in einem ganz geringen Prozentsatz mit dem Dimethylaminhydrochlorid zum Dimethylsulfamidsäurechlorid.

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Dimethylaminhydrochlorid im Molverhältnis 1:1 bei +2°C und absolutem Benzol als Lösungsmittel.

Durchführung: Zu 6 ml (10.8 g/50 mMol) Disulfurylchlorid, gelöst in 100 ml Benzol, wurde bei +2°C unter Rühren 3.0 g (40 mMol) festes Dimethylaminhydrochlorid gegeben. Es trat wieder wie in den vorhergehenden Versuchen Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung (Nachweis siehe dort!), aber keine Chlorwasserstoffentwicklung auf. Nach mehrstündigem Rühren bei +2°C wurde der Niederschlag an der G3-Fritte abgesaugt, mit Benzol gewaschen und die Kristalle vier Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute 5.5 g (85% d. Th.). Die Eigenschaften stimmten genau mit denen des nach Versuch 12 dargestellten Produktes überein.

Analysen:

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage 194.7 mg
Auswaage 281.4 mg $BaSO_4$ ≙ 19.8% S (Theorie 19.8%)

Chlorid: (MOHR)

Einwaage 572.2 mg
35.1 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 21.8% Cl (Theorie 22.0%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage 544.7 mg
33.3 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 8.58% N (Theorie 8.68%)
Nach Abziehen des Benzols im Filtrat konnten 0.5 ml unumgesetztes Disulfurylchlorid zurückgewonnen werden, was sich gut aus der Tatsache erklären läßt, daß ein geringer Überschuß wegen der heterogenen Versuchsbedingungen eingesetzt wurde.

Ergebnis: Disulfurylchlorid und Dimethylaminhydrochlorid bilden auch bei einer Temperatur von +2°C in Benzol, kein substituiertes Disulfamidsäurechlorid, sondern nur das entsprechende Chlorsulfonsäure-Salz.

Versuch 14

Zweck: Umsetzung von Dimethylamin-Chlorsulfanat mit absolutem Äthanol bei +20°C.

Durchführung: 2 g Dimethylamin-Chlorsulfonat wurden unter Rühren mit 15 ml absolutem Äthanol versetzt. Es trat leichte Erwärmung, sowie Chlorwasserstoffentwicklung auf. Zur quantitativen Umsetzung wurde noch einige Stunden

weitergerührt, und dann der überschüssige Alkohol am Ölpumpen-Vakuum abgezogen. In der Kühlfalle konnte eindeutig Chlorwasserstoff nachgewiesen werden. Zurück blieb ein Öl, das mehrere Stunden bei +50° an der Ölpumpe getrocknet wurde.
Ausbeute 2,1 g (98% d.Th.)

Eigenschaften: Riecht angenehm, ätherunlöslich, benzolunlöslich, gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, Smp. -53°C, ein Kristallisieren konnte durch Reiben mit einem Glasstab nicht erzielt werden. Eine Reinigung durch Hochvakuum-Destillation führte nur zur Zersetzung.

Analysen:

Schwefel: (WURZSCHMITT)

Einwaage 196.0 mg
Auswaage 266,7 mg $BaSO_4$ ≙ 18,6% S (Theorie 18,7%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 468,9 mg
26,9 ml Verbrauch an 0,1n HCl ≙ 8,04% N (Theorie 8,19%)

C-H-Analyse:

Einwaage 4,170 mg
mg CO_2 4,180 ≙ 28,48% C (Theorie 28,10%)
mg H_2O 2,860 ≙ 7,70% H (Theorie 7,62%)

Ergebnis: Dimethylamin-Chlorsulfonat reagiert mit Äthanol quantitativ zum entsprechenden Dimethylammoniumsalz der Äthylschwefelsäure.

Versuch 15

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Dimethylaminhydrochlorid in absolutem Chloroform bei -60°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: Zu einer Lösung von 5 ml (9 g/40 mMol) Disulfurylchlorid in 70 ml Chloroform wurde innerhalb von zwei Stunden bei -60°C eine Lösung von 3,0 g (40 mMol) in 50 ml Chloroform langsam unter Rühren zugetropft. Bei -60°C war zunächst keine Reaktion zu beobachten. Erst bei -30°C trat allmählich Niederschlagsbildung auf. Mit dem Ausfallen der ersten Kristalle war sofort wieder Chlor- (erkenntlich an der Grünfärbung) und Schwefeldioxyd-Entwicklung zu beobachten. Die Hauptreaktion fand bei 0°C statt. Bei dieser Temperatur wurde noch mehrere Stunden weitergerührt. Die entweichenden

Gase (mit Stickstoff durch Natronlauge geleitet) enthielten Schwefeldioxyd, aber keinen Chlorwasserstoff. Die Kristalle hatten nach dem Absaugen an der G3-Fritte, Waschen mit Chloroform und Trocknen am Ölpumpen-Vakuum die gleichen Eigenschaften, wie die nach früheren Versuchen dargestellten.

Ausbeute 4.9 g (76% d. Th.)

Analysen:
Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 221.3 mg
Auswaage: 318.0 mg $BaSO_4$ ≙ 19.7% D (Theorie 19.8%)

Chlorid (MOHR)

Einwaage 191.7 mg
11.7 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 21.7% Cl (Theorie 22.0%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage 409.0 mg
25.3 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 8.67% N (Theorie 8.68%)

Ergebnis: Disulfurylchlorid zeigt gegenüber Dimethylaminhydrochlorid auch bei tiefen Temperaturen und homogener Versuchsdurchführung nur eine sulfurierende Wirkung.

Versuch 16

Zweck: Langsame Hydrolyse des Dimethylamin-Chlorsulfonats.

Durchführung: 1 g Chlorsulfonsäure-Salz wurde mehrere Stunden lang an der Luft liegen gelassen. Es trat Chlorwasserstoffentwicklung sowie Verflüssigung der Kristalle ein. Nachdem der Geruch nach Salzsäure verschwunden war, wurde die Substanz vier Stunden lang bei +30°C am Ölpumpen-Vakuum getrocknet; dabei wurde sie fest. Nach Waschen mit absolutem Äther und erneutem Trocknen an der Ölpumpe wurden 0.8 g (91% d. Th.) Kristalle mit folgenden Eigenschaften erhalten:
Smp. 35-40°C, äußerst hygroskopisch, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, gut wasserlöslich.

Analysen:

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 266.0 mg
Auswaage: 424.0 mg $BaSO_4$ ≙ 21.9% S (Theorie 22.4%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage 300.0 mg
20.2 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 9.44% N (Theorie 9.8%)

Ergebnis: Dimethylamin-Chlorsulfonat lagert sich an der Luft quantitativ in das saure Dimethylammoniumsalz der Schwefelsäure um.

Diäthylaminhydrochlorid

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Diäthylaminhydrochlorid in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: Zu einer Lösung von 5 ml (9 g/40 mMol) Disulfurylchlorid in 60 ml Benzol wurde unter Rühren und Kühlen auf +2°C 4.0 g (36 mMol) festes Diäthylaminhydrochlorid gegeben. Die Reaktion verlief weniger heftig als beim Dimethylaminhydrochlorid. Ein Zerfall des Disulfurylchlorids in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd fand auch hier statt. Schwefeldioxyd wurde nach der bekannten Methode nachgewiesen. Chlorwasserstoff war nicht nachzuweisen. Der Niederschlag wurde nach mehrstündigem Rühren an der G3-Fritte abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen und zwei Stunden an der Ölpumpe getrocknet.
Ausbeute 5.9 g (85% d. Th.)
Eigenschaften: Smp. 85-95°C, reagierte mit Wasser, entwickelte an der Luft Chlorwasserstoff, sehr hygroskopisch, kein Jodverbrauch.
Analysen:

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 314.4 mg
16.5 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 18.7% Cl (Theorie 18.7%)

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 286.3 mg
Auswaage: 351.1 mg $BaSO_4$ ≙ 16.8% S (Theorie 16.9%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 399.6 mg
21.0 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 7.37% N (Theorie 7.39%)

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ca. 1 ml einer Flüssigkeit zurück, aus der beim fraktionierten Destillieren 0.1 ml Disulfurylchlorid gewonnen werden konnten; der Rest verkohlte.

Ergebnis: Disulfurylchlorid und Diäthylaminhydrochlorid reagieren in Benzol bei +2°C miteinander unter Bildung von Diäthylaminchlorsulfonat. Ein homogenes Arbeiten in Chloroform, sowie eine Herabsetzung der Temperatur führten zu dem gleichen Ergebnis. Es fand keine Substitution statt. Das Disulfurylchlorid zerfiel wieder in der bekannten Weise.

Versuch 18

Zweck: Umsetzung von Diäthylamin-Chlorsulfonat mit absolutem Methanol.

Durchführung: 2 g Chlorsulfonsäure-Salz wurden mit 10 ml absolutem Methylalkohol versetzt. Es trat Erwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff noch mehrere Stunden weitergerührt und anschließend der Alkohol bei +30°C an der Ölpumpe vorsichtig abgezogen. Der Rückstand wurde fünf Stunden bei +50°C am Ölpumpen-Vakuum getrocknet.
Ausbeute 1.8 g (91% d. Th.)
Eigenschaften: Farb- und geruchloses Öl, Smp. 1-2°C, sehr hygroskopisch, vollkommen wasserlöslich, unlöslich in Äther.
Analysen:

Schwefel: (WURZSCHMITT)

Einwaage: 203.5 mg
Auswaage: 257.0 mg $BaSO_4$ ≙ 17.3% S (Theorie 17.3%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage 560.5 mg
29.9 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 7.44% N (Theorie 7.45%)

C-H-Analyse:

Einwaage: 2.866 mg
mg CO_2 3.402 ≙ 32.39% C (Theorie 32.4 %)
mg H_2O 2.132 ≙ 8.32% H (Theorie 8.11%)

Ergebnis: Diäthylamin-Chlorsulfonat läßt sich mit Methanol in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem Diäthylamin-Salz der Methylschwefelsäure verestern.

Cyclohexylaminhydrochlorid

Versuch 19

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylaminhydrochlorid in absolutem Benzol bei +2°C im Molverhältnis 1:1

Durchführung: Zu 2 ml (3.6 g/16 mMol) Disulfurylchlorid, gelöst in 50 ml Benzol, wurde unter Rühren bei +2°C 2.1 g (16 mMol) festes Cyclohexylaminhydrochlorid gegeben. Es trat wieder Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung ein. Die heterogene Mischung wurde noch einige Stunden bei +2°C, und dann sechs Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Der Schwefeldioxydnachweis nach dieser Zeit war positiv, der auf Chlorwasserstoff negativ. Der kristalline Niederschlag wurde an der G3-Fritte abgesaugt, mit Lösungsmittel gewaschen und mehrere Stunden an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute 2.9 g (81% d. Th.)

Eigenschaften: Reagierte mit Wasser langsam, etwas hygroskopisch, Smp. 137-141°C, entwickelte an der Luft Chlorwasserstoff und hatte keinen Jodverbrauch.

Analysen:

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 101.7 mg

4.65 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung $\hat{=}$ 16.3% Cl (Theorie 16.5%)

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 182.6 mg

Auswaage: 198.1 mg $BaSO_4$ $\hat{=}$ 14.9% S (Theorie 14.9%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 367.1 mg

17.05 ml Verbrauch an 0.1n HCl $\hat{=}$ 6.50% N (Theorie 6.52%)

Aufarbeitung des Filtrats:

Nach Abziehen des Benzols verblieb als Rückstand 0.5 ml eines braunen Öls, das beim Versuch durch fraktionierte Destillation eine Isolierung von Disulfurylchlorid zu erreichen verkohlte. Bei diesen nicht destillierbaren Rückständen dürfte es sich um Zersetzungsprodukte handeln, die Schwefeltrioxyd mit dem jeweiligen Aminhydrochlorid, bzw. Lösungsmittel bildet. Die Ausbeute war gering.

Ergebnis: Analog den sekundären aliphatischen Aminhydrochloriden, ergibt auch das primäre cycloaliphatische Aminhydrochlorid kein substituiertes Disulfamidsäurechlorid, sondern nur ein Cyclohexylamin-Chlorsulfonat.

Versuch 20

Zweck: Hydrolyse von Cyclohexylamin-Chlorsulfonat

Durchführung: 500 mg des Chlorsulfonsäure-Salzes wurden an der Luft liegen gelassen. Es entwich Chlorwasserstoff und die Substanz wurde etwas feucht. Nach fünf Stunden war der Geruch nach Salzsäure verschwunden; die letzten Reste wurden durch Trocknen im Vakuum-Exsikkator über Kalilauge entfernt.
Ausbeute 440 mg (96 % d. Th.)
Eigenschaften: Vollkommen wasserlöslich (p_H = 1), alkohollöslich. Ein Teil wurde in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Smp. 118-119°C.
Analysen:
Schwefel (Hydrolyse)

Einwaage: 127.6 mg
Auswaage: 151.8 mg $BaSO_4$ ≙ 16.3 % S (Theorie 16.2 %)

C-H-Analyse

Einwaage: 3.529 mg

mg CO_2	4.616	≙ 36.7 % C (Theorie 36.6 %)
mg H_2O	2.435	≙ 7.56 % H (Theorie 7.6 %)

Ergebnis: Durch Hydrolyse entsteht in quantitativer Ausbeute das saure Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure. $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$

Versuch 21

Zweck: Umsetzung von Cyclohexylamin-Chlorsulfonat mit absolutem Äthanol.

Durchführung: 2 g des Chlorsulfonsäure-Salzes wurden unter Rühren mit 10 ml absolutem Äthanol versetzt. Es trat sofort Chlorwasserstoffentwicklung und Erwärmung ein. Es wurde unter Stickstoff noch mehrere Stunden weitergerührt und anschließend der überschüssige Alkohol am Ölpumpen-Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde fünf Stunden bei +50°C an der Ölpumpe getrocknet.
Ausbeute 2.0 g (96 % d. Th.)
Eigenschaften: Sehr zähes Öl, das durch Reiben mit einem Glasstab kristallin wurde, Smp. 47-49°C, vollkommen wasserlöslich, sehr hygroskopisch, unlöslich in Äther, riecht sehr angenehm.

Analysen.

Schwefel: (WURZSCHMITT)

Einwaage: 153.3 mg
Auswaage: 160.1 mg $BaSO_4$ ≙ 14.3% S (Theorie 14.2%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 368.3 mg
16.3 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 6.20% N (Theorie 6.23%)

C-H-Analyse

Einwaage: 2.500 mg
mg CO_2 3.878 ≙ 42.33% C (Theorie 42.60%)
mg H_2O 1.974 ≙ 8.68% H (Theorie 8.45%)

Ergebnis: Mit Äthanol entstand aus dem Chlorsulfonsäure-Salz in quantitativer Ausbeute das Cyclohexylammoniumsalz der Äthylschwefelsäure.

3. Umsetzung von Aminhydrochloriden mit Schwefeltrioxyd

Versuch 22

Zweck: Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Dimethylaminhydrochlorid in Chloroform bei +20°C.

Durchführung: In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden zu 50 ml absolutem Chloroform bei Eiskühlung 40 Tropfen (~2 g ~25 mMol) Schwefeltrioxyd aus Oleum eindestilliert. Hierzu wurde unter Rühren und Kühlen auf -20°C eine Lösung von 2.0 g (25 mMol) Dimethylaminhydrochlorid in 30 ml Chloroform getropft.
Nachdem bei -20°C keine Niederschlagsbildung zu beobachten war, wurde die Temperatur stufenweise erhöht. Bei +10°C trat allmählich Niederschlagsbildung ein, die dann bei +20°C stärker wurde. Nach mehrstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurden die Kristalle an der G3-Fritte abgesaugt, mehrmals mit Chloroform gewaschen und fünf Stunden am Ölpumpen-Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 3.9 g (98% d. Th.)
Eigenschaften: Smp. 60-70°C, sehr hygroskopisch, reagierten mit Wasser lebhaft, entwickelten an der Luft Chlorwasserstoff, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analysen
Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 255.4 mg
Auswaage: 370.2 mg $BaSO_4$ ≙ 19.9% S (Theorie 19.8%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 366.1 mg
22.6 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 8.65% N (Theorie 8.68%)

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 360.0 mg
22.0 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 21.7% Cl (Theorie 22.0%)

Ergebnis: Dimethylaminhydrochlorid reagierte mit Schwefeltrioxyd in quantitativer Ausbeute zum Dimethylamin-Chlorsulfonat. Beim Umsetzen mit absolutem Äthanol entstand wie in Versuch 14 das entsprechende Salz der Äthylschwefelsäure.

Versuch 23

Zweck: Umsetzung von Diäthylaminhydrochlorid mit Schwefeltrioxyd in absolutem Chloroform bei +20°C.

Durchführung: In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter Rühren zu 50 ml Chloroform 40 Tropfen (~ 2 g ~25 mMol) Schwefeltrioxyd aus Oleum eindestilliert (Eiskühlung). Hierzu tropfte man eine Lösung von 2.5 g (25 mMol) Diäthylaminhydrochlorid in 30 ml Chloroform. Nach ca. 30% des zugesetzten Hydrochlorids entstand Niederschlagsbildung. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde an der G3-Fritte abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und einige Stunden an der Ölpumpe getrocknet.
Ausbeute 4.3 g (95% d. Th.)
Eigenschaften: Smp. 85-95°C, sehr hygroskopisch, reagierte mit Wasser, entwickelte an der Luft Chlorwasserstoff.
Analysen:
Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 268.1 mg
14.0 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 18.5% Cl (Theorie 18.7%)

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 256.1 mg
Auswaage: 315.9 mg $BaSO_4$ ≙ 16.9% S (Theorie 16.9%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 362.4 mg
19.0 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 7.35% N (Theorie 7.39%)

Ergebnis: Diäthylaminhydrochlorid reagierte mit Schwefeltrioxyd quantitativ unter Bildung des Diäthylamin-Chlorsulfonats. Mit Methanol entstand wieder wie in Versuch 18 das entsprechende Salz der Methylschwefelsäure.

Versuch 24

Zweck: Umsetzung von Cyclohexylaminhydrochlorid mit Schwefeltrioxyd in Chloroform bei +20°C.

Durchführung: In der wie im vorhergehenden Versuch beschriebenen Versuchsanordnung wurden zu 50 ml Chloroform 40 Tropfen (2 g/25 mMol) Schwefeltrioxyd aus Oleum eindestilliert. Dazu gab man 3.3 g (25 mMol) festes Cyclohexylaminhydrochlorid (das Hydrochlorid ist im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden unlöslich in Chloroform). Um eine bessere Umsetzung der Reaktion zu erreichen wurde noch zehn Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Der Niederschlag wurde dann an der G3-Fritte abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und am Ölpumpen-Vakuum getrocknet.
Ausbeute 4.6 g (87% d.Th.)
Eigenschaften: Smp. 137-142°C, hygroskopisch, entwickelte an der Luft Chlorwasserstoff.
Analysen:

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 184.0 mg
Auswaage: 198.4 mg $BaSO_4$ ≙ 14.8% S (Theorie 14.9%)

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 181.6 mg
8.4 ml Verbrauch 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 16.4% Cl (Theorie 16.5%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 359.5 mg
16.6 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 6.47% N (Theorie 6.50%)

Ergebnis: Cyclohexylaminhydrochlorid und Schwefeltrioxyd ergeben in Chloroform in nahezu quantitativer Ausbeute das Cyclohexylamin-Chlorsulfonat. An der Luft bildet sich das saure Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure.

4. Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Aminen

Versuch 25

Zweck: Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Diäthylamin in absolutem Äther bei -40°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: In einem 100 ml Dreihalskolben wurden zu 50 ml Äther 1 ml (1.8 g/16 mMol) Chlorsulfonsäure bei -40°C gegeben. Hierzu ließ man eine Lösung von 1.5 ml (1.0 g/13 mMol) Diäthylamin in 30 ml Äther innerhalb einer Stunde bei ebenfalls -40°C zutropfen.
Es entstand nach einigen Tropfen Niederschlagsbildung. Der Stickstoff wurde durch Natronlauge geleitet. Es war keine Chlorwasserstoff-Entwicklung zu beobachten. Nachdem alles zugetropft war, wurde langsam unter Rühren auf Zimmertemperatur erwärmt, an der G3-Fritte abgesaugt, mit Äther einige Male gewaschen und am Ölpumpen-Vakuum eine Stunde getrocknet.
Ausbeute: 2.3 g (95% d. Th.)
Analysen:

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 256.7 mg
13.2 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 18.3% Cl (Theorie 18.7%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 430.1 mg
22.7 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 7.37% N (Theorie 7.39%)

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 258.1 mg
Auswaage: 314.0 mg $BaSO_4$ ≙ 16.7% S (Theorie 16.9%)

Ergebnis: Chlorsulfonsäure reagiert bei -40°C mit Diäthylamin quantitativ unter Bildung des entsprechenden Diäthylamin-Chlorsulfonats. Eine Umsetzung zur Sulfamidsäure fand nicht statt. Mit Alkohol bildete sich wie in früheren Versuchen das entsprechende Salz der Alkylschwefelsäure.

Versuch 26

Zweck: Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Cyclohexylamin in absolutem Äther bei -40°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: In der im vorhergehenden Versuch beschriebenen Apparatur wurden zu 50 ml Äther bei -40°C 2 ml (3.6 g/32 mMol) Chlorsulfonsäure gegeben. Hierzu wurde unter Rühren eine auf -40°C gekühlte Lösung von 3 ml (2.4 g/28 mMol) Cyclohexylamin in 30 ml Äther innerhalb einer Stunde zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorhergehenden Versuch.
Ausbeute 4.9 g (93% d. Th.)
Eigenschaften: Sie waren die gleichen wie die des nach früheren Versuchen dargestellten Produktes.
Analysen:

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 231.6 mg
Auswaage: 251.8 mg $BaSO_4$ ≙ 14.9% S (Theorie 14.9%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 315.0 mg
14.5 ml Verbrauch an 0.1n HCl ≙ 6.46% N (Theorie 6.50%)

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 279.9 mg
12.9 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 16.4% Cl (Theorie 16.5%)

Ergebnis: Chlorsulfonsäure ergibt auch mit Cyclohexylamin bei tiefer Temperatur in quantitativer Ausbeute das Cyclohexylamin-Chlorsulfonat. Mit Äthanol entstand wieder das Cyclohexylammoniumsalz der Äthylschwefelsäure.

5. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit primären Aminen

Versuch 27

Zweck: Umsetzung von Anilin mit Disulfurylchlorid in absolutem Benzol bei +2°C im Verhältnis 4:1.

Durchführung: Zu der Lösung von 5.8 ml (5.9 g/64 mMol) Anilin in 100 ml Benzol, wurde die Lösung von 2 ml (3.6 g/16 mMol) Disulfurylchlorid in 150 ml Benzol bei +2°C unter Rühren innerhalb einer Stunde zugetropft.

Es entstand sofort Niederschlagsbildung und Gelbfärbung. Nachdem ca. die Hälfte zugetropft war, trat leichte Braunfärbung auf, die immer intensiver wurde. Es wurde anschließend noch solange gerührt, bis Zimmertemperatur erreicht war.

Der Niederschlag wurde an der Luft abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.
Ausbeute 7,5 g (80% d. Th.).
Eigenschaften: Fliederfarbenes Pulver, teilweise löslich in kaltem Wasser (p_H = 3-4), Amin-Chlorid- und Sulfatnachweis verliefen positiv, in kaltem Äthanol wenig löslich.
Aus 1,0 g wurden nach Umkristallisieren aus absolutem Äthanol 310 mg neutrales Anilinsalz der Schwefelsäure $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ erhalten.
Eigenschaften: Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser unter Anilin-Abspaltung, Zersetzungspunkt 260°C.
Analysen

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 145,6 mg
Auswaage: 117,2 mg $BaSO_4$ ≙ 11,1% S (Theorie 11,2%)

C-H-Analyse:

Einwaage: 2,904 mg
mg CO_2 5,358 ≙ 50,56% C (Theorie 50,6 %)
mg H_2O 1,424 ≙ 5,60% H (Theorie 5,63%)

Stickstoff: (KJELDAHL)

Einwaage: 387,2 mg
27,1 ml Verbrauch an 0,1n HCl ≙ 9,8% N (Theorie 9,86%)

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abziehen des Benzols am Wasserstrahl-Vakuum verblieb als Rückstand ganz wenig einer schmierigen rotbraunen Substanz, die wasserunlöslich war. (Spuren Sulfanilid.)

Ergebnis: Anilin ergibt bei der Umsetzung mit Disulfurylchlorid in Benzol bei +2°C auf Grund von Redox-Reaktionen zu einer Ausbeute von 25% das neutrale Anilinsalz der Schwefelsäure, und nicht ein substituiertes Disulfamid (Disulfanilid), wie E. HAYEK [21] angibt.

Versuch 28

Zweck: Umsetzung von Cyclohexylamin mit Disulfurylchlorid in Benzol bei +20°C im Molverhältnis 4:1.

Durchführung: Zur Lösung von 6.4 g (8 ml/64 mMol) Cyclohexylamin in 100 ml absolutem Benzol, wurden 2 ml (3.6 g/16 mMol) Disulfurylchlorid in 150 ml Benzol unter kräftigem Rühren bei +2°C (Eiswasser) innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach beendigtem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur gebracht und vom farblosen Niederschlag abgesaugt (Stickstoffbrause). Der Niederschlag wurde mit Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

Ausbeute 9.7 g (97% d.Th.)

Eigenschaften: Luftunempfindlich, teilweise wasserlöslich (p_H = 7), Chlorid-, Sulfat- und Aminnachweis verliefen positiv. Der Niederschlag wurde in seine einzelne Komponenten wie folgt aufgearbeitet: Beim Ausschütteln mit Wasser blieb als unlöslicher Rückstand symmetrisches Dicyclohexylsulfamid (I) $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$ zurück.

Smp. 153-154°C. Lit. Smp. 153-154°C

Das Wasser wurde bei +60°C am Wasserstrahl-Vakuum abgezogen und der Rückstand aus absolutem Äthanol umkristallisiert. Hierbei blieb das neutrale Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure (IV) $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ als äthanolunlösliches Produkt zurück. Es ist in der Literatur nicht beschrieben.

Eigenschaften: Zersetzungspunkt ~340°C, gut wasserlöslich (p_H = 7), unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Analysen

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 160.1 mg

Auswaage: 127.2 mg $BaSO_4$ ≙ 10.9% S (Theorie 10.8%)

Stickstoff: (Verbrennung)

Einwaage: 3.087 mg

0.278 ml Stickstoff bei 29°C/713 mm ≙ 9.5% N (Theorie 9.5%)

C-H-Analyse:

Einwaage: 5.123 mg

mg CO_2 9.00 ≙ 48.9% C (Theorie 48.7%)

mg H_2O 4.390 ≙ 9.8% H (Theorie 9.5%)

Aus dem Äthanol kristallisierte das Cyclohexylammoniumsalz der Cyclohexylsulfamidsäure (II) $C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO_3H$ aus.
Smp. 195-196°C, Lit.: Smp. 195-196°C.
Nach Einengung des Alkohols wurde durch Fällung mit Äther das Cyclohexylaminhydrochlorid (III) $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$ gewonnen.
Smp. 204-205°C, Lit.: 204-205°C.
Eine fraktionierte Alkoholfällung führte zu keiner sauberen Trennung. Mit anderen Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Petroläther, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff usw. konnten ebenfalls nur geringe Mengen der Produkte I-IV sauber umkristallisiert werden. Es wurde mit keinem Lösungsmittel ein Produkt erhalten, dessen Eigenschaften auf die Entstehung eines bei der Umsetzung entstandenen substituierten Disulfamids schließen ließen.

Ergebnis: Dieser Versuch zeigte, daß in Analogie zum Versuch mit Anilin nicht das erwartete symmetrische Dicyclohexyl-Disulfamid entstand, sondern in ziemlich übersichtlicher Weise Ammonolyse der S-O-S-Bindung erfolgte. Im nächsten Versuch sollte dieser Reaktionsschritt quantitativ untersucht werden.

Versuch 29

Zweck: Umsetzung von Cyclohexylamin mit Disulfurylchlorid in benzolischer Lösung bei +2°C im Molverhältnis 6:1.

Durchführung: Zu 12 ml (9.5 g/96 mMol) Cyclohexylamin, gelöst in 100 ml absolutem Benzol, wurde innerhalb einer Stunde 2 ml (3.6 g/16 mMol) Disulfurylchlorid, gelöst in 100 ml Benzol, bei +2°C unter kräftigem Rühren zugetropft. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.
Ausbeute 11.1 + 1.8 g (nach Abziehen des Lösungsmittels) = 12.9 g (98% d. Th.).
Das Reaktionsgemisch wurde nach der im vorhergehenden Versuch beschriebenen Methode getrennt.
Aus 10 g wurden isoliert:
2.8 g symmetrisches Dicyclohexylsulfamid (I) $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$
3.1 g Cyclohexylammoniumsalz der Cyclohexysulfamidsäure (II) $C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO$
3.0 g Cyclohexylaminhydrochlorid (III) $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$
0.5 g neutrales Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure (IVI)
$(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$.
Für das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander wurde folgendes gefunden:

Gefunden: I:II:III = 1:1.1:1.07

Berechnet: I:II:III = 1:1.08:1.04

Die Ausbeute an Verbindung IV betrug 5%.

Die Aufarbeitung des Filtrats ergab nach Abziehen des Benzols am Wasserstrahl-Vakuum ein Produkt von 1.8 g, das zum Großteil aus der Verbindung I bestand, was auch auf Grund der teilweisen Benzollöslichkeit dieser Verbindung gut verständlich ist.

Ergebnis: Disulfurylchlorid bildet mit Cyclohexylamin bei +2°C unter vollständiger Spaltung der S-O-S-Bindung symmetrisches Dicyclohexylsulfamid, Cyclohexylammoniumsalz der Cyclohexylsulfamidsäure, Cyclohexylaminhydrochlorid und neutrales Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure.

Als nächstes wurden die beiden Reaktionsprodukte in umgekehrter Reihenfolge zueinander getropft.

Versuch 30

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 1:6.

Durchführung: Zu der Lösung von 2 ml (3.6 g/16 mMol) Disulfurylchlorid in 100 ml absolutem Benzol, wurde bei +2°C innerhalb einer Stunde unter kräftigem Rühren 12 ml (9.5 g/96 mMol) Cyclohexylamin, gelöst in 100 ml Benzol, getropft. Zuerst entstand schwache Grünfärbung und Schwefeldioxyd-Entwicklung. Nachdem ca. 20% des Amins zugetropft waren, verschwand die grüne Farbe und ein rein weißer Niederschlag kam zum Vorschein. Es wurde noch einige Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt und die entstandenen Gase mit Stickstoff durch Natronlauge geleitet. Titrierte Menge Schwefeldioxyd = 270 mg, der Chloridnachweis verlief negativ.

Der Niederschlag wurde an der G3-Fritte abgesaugt, mit Benzol mehrmals gewaschen, und vier Stunden am Ölpumpen-Vakuum getrocknet.

Ausbeute 10.6 g (83% d. Th.)

Eigenschaften: Substanz, die diesmal im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen unter Stickstoff aufbewahrt wurde, zeigt an der Luft keinerlei Veränderungen (war nicht hygroskopisch), teilweise wasserlöslich (p_H = 6-7); Chlorid-Sulfat- und Aminnachweis verliefen positiv, kein Jodverbrauch.

Das Produkt wurde wieder nach der Methode aus Versuch 28 aufgearbeitet, nachdem die vorherbeschriebenen Eigenschaften dies erlaubten.

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 0.5 g symmetrisches Dicyclohexylsulfamid (I) zurück.
Aus 4 g wurden isoliert:

1.0 g (I) $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$
1.1 g (II) $C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO_3H$
1.1 g (III) $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$
0.6 g (IV) $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$

Umgerechnet auf die stöchiometrischen Verhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander ergab sich folgendes Bild:
Gefunden: I:II:III = 1:1.1:1.1
Berechnet: I:II:III = 1:1.08:1.04

Die Ausbeute an Produkt IV betrug diesmal 14%, was durch den Zerfall des Disulfurylchlorids und nach dem auf Seite 24 Gleichung 49 gesagtem, leicht verständlich ist.

Ergebnis: Legt man Disulfurylchlorid vor, und tropft das Amin zu, so tritt anfangs ein geringer Zerfall des Säurechlorids in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd ein, wobei ersteres wieder teilweise in Schwefeldioxyd und Chlor zerfällt. Die Hauptreaktion verläuft auch bei Umkehrung der Versuchsbedingungen im gleichen Sinne wie im vorhergehenden Versuch (siehe Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander!). Die geringere Ausbeute und das verstärkte Auftreten der Verbindung (IV) lassen sich ebenfalls aus obigem Zerfall, sowie durch sekundäre Reaktionen des Schwefeltrioxyds mit dem Amin erklären.

Versuch 31

Zweck: Umsetzung von Cyclohexylamin mit Disulfurylchlorid in Toluol bei -60°C im Molverhältnis 4:1.

Durchführung: Zu einer Lösung von 4 ml (3.2 g/32 mMol) Cyclohexylamin in 50 ml absolutem Toluol, wurde bei -60°C eine auf die gleiche Temperatur gekühlte Lösung von 1 ml (1.8 g/8 mMol) Disulfurylchlorid in 50 ml Toluol langsam unter Rühren getropft.
Es entstand sofort Niederschlagsbildung. Es war keine Chlor- und Schwefeldioxyd-Entwicklung zu beobachten. Es wurde noch mehrere Stunden bei -60°C weitergerührt, dann der Niederschlag an der G3-Fritte abgesaugt, mit Toluol gewaschen und am Ölpumpen-Vakuum eine Stunde lang getrocknet.

Ausbeute 3.0 g (60% d. Th.)
Eigenschaften: Sie waren die gleichen wie die der nach früheren Versuchen dargestellten Produkte. Beim Aufarbeiten nach der Methode aus Versuch 28 konnten aus 2.0 g isoliert werden:

0.4 g (I) $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$
0.7 g (II) $C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO_3H$
0.7 g (III) $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$

Eine Verbindung IV $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ war nicht zu isolieren, was auch gut mit meiner Vorstellung übereinstimmt, daß bei tieferen Temperaturen kaum Zerfall des Säurechlorids eintritt. Der zu niedrige Wert an Verbindung I (sie müßten alle in ungefähr der gleichen Menge entstehen) läßt sich dadurch erklären, daß diese Verbindung teilweise benzollöslich ist.
Die Aufarbeitung des Filtrats wurde wie folgt durchgeführt:
Es wurde von dem über Nacht nachgefallenen Niederschlag abfiltriert. Er bestand wieder aus einem Gemisch an Verbindung I-IV. Das Benzol, unumgesetzte Säurechlorid und Amin wurden vorsichtig am Wasserstrahl-Vakuum abgezogen. Als Rückstand fand man wieder symmetrisches Dicyclohexylsulfamid (I), womit sich auch der Wert für die gefundene Menge dieser Verbindung verbesserte.

Ergebnis: Cyclohexylamin und Disulfurylchlorid ergeben auch bei einer Temperatur von -60°C kein substituiertes Disulfamid, sondern es tritt Ammonolyse der S-O-S-Bindung auf. Tiefere Temperaturen konnten nicht angewandet werden, da die Cyclohexylamin-Toluol-Lösung bei tieferer Temperatur als -60°C fest wurde.

Versuch 32

Zweck: Umsetzung von Benzylamin mit Disulfurylchlorid in benzolischer Lösung bei +2°C im Molverhältnis 6:1.

Durchführung: Eine Lösung von 10.2 g (96 mMol) Benzylamin in 100 ml absolutem Benzol wurde vorgelegt. Dazu ließ man eine Lösung von 2 ml (3.6 g/16 mMol) Disulfurylchlorid in 100 ml Benzol unter kräftigem Rühren innerhalb einer Stunde zutropfen. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt (Stickstoffdusche), mit Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.
Ausbeute 12.8 g (93% d. Th.)
Eigenschaften: Substanz veränderte sich an der Luft nicht, war etwas gelb gefärbt, teilweise wasserlöslich (p_H = 7), Chlorid-Sulfat- und Aminnachweis verliefen positiv, kein Jodverbrauch.

Ein Umkristallisieren des Gemisches mit Petroläther, Methylenchlorid, Acetonitril usw. führte zu keinem Erfolg; eine fraktionierte Äthanolfällung führte nur zu einem geringen Erfolg. Am besten bewährte sich wieder die in früheren Versuchen angewendete Methode.

Aufarbeitung des Filtrats:

Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben Spuren einer schmierigen Substanz zurück, die schwach nach Benzaldehyd roch. Eine Isolierung mit Äther hatte keinen Erfolg.

Aus 3.6 g wurden isoliert:

1.1 g symmetrisches Dibenzylsulfamid (I) $(C_6H_5CH_2NH)_2SO_2$

Smp. 180-181°C, Lit.: Smp. 181-182°C

1.2 g Benzylammoniumsalz der Benzylsulfamidsäure (II)

$C_6H_5CH_2NH_2 \cdot C_6H_5CH_2NHSO_3H$ Smp. 179-180°C, Lit.: Smp. 179-180°C.

1.1 g Benzylaminhydrochlorid (III) $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HCl$

Smp. 252°C, Lit.: Smp. 253°C

Eine dem Cyclohexylaminversuch analoge Verbindung IV $(C_6H_5CH_2NH_2)_2$.

H_2SO_4 konnte nicht gefunden werden.

Das Verhältnis von I:II:III stimmte sehr gut mit dem hierfür theoretisch berechneten überein.

Berechnet: I:II:III = 1:1.06:1.04

Gefunden: I:II:III = 1:1.09:1.0

Ergebnis: Auch beim Benzylamin erfolgt eine vollständige ammonolytische Spaltung der S-O-S-Bindung. Der Geruch nach Benzaldehyd, die leichte Gelbfärbung, sowie die etwas geringere Ausbeute als beim analogen Cyclohexylamin-Versuch deuten darauf hin, daß das Benzylamin schwachen Redox-Reaktionen unterworfen war, was auf Grund seiner Mittelstellung zwischen Anilin (siehe Versuch 27!) und Cyclohexylamin gut verständlich ist.

6. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit sekundären Aminen

Versuch 34

Zweck: Umsetzung von N-Methyl-Anilin mit Disulfurylchlorid bei +2°C in Benzol im Molverhältnis 4:1.

Durchführung: Zu der Lösung von 3.4 g (32 mMol) N-Methyl-Anilin in 100 ml absolutem Benzol wurden 1 ml (1.8 g/8 mMol) Disulfurylchlorid, gelöst in 100 ml Benzol unter Rühren innerhalb einer Stunde getropft. Es entstand sofort

Grünfärbung und starke Schwefeldioxyd-Entwicklung. Nach längerem Rühren konnte keine Niederschlagsbildung erzielt werden. Es entstand nur eine tiefgrüngefärbte ölige Lösung.

Ergebnis: N-Methyl-Anilin erleidet auf Grund seiner geringen Basizität nur Redox-Reaktionen, bei der Umsetzung mit Disulfurylchlorid.

Versuch 33

Zweck: Umsetzung von Diphenylamin mit Disulfurylchlorid in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 4:1

Durchführung: Zur Lösung von 5.2 g (32 mMol) Diphenylamin in 100 ml absolutem Benzol wurde 1 ml (1.8 g/8 mMol) Disulfurylchlorid, gelöst in 100 ml Benzol, bei +2°C unter Rühren innerhalb einer Stunde getropft. Es trat intensiv Blaufärbung und Schwefeldioxyd-Entwicklung auf. Auch nach längerem Rühren konnte keine Kristallabscheidung festgestellt werden.

Ergebnis: Diphenylamin reagiert auf Grund der geringen Basizität nicht mit Disulfurylchlorid unter Substitution, sondern es finden nur Redox-Reaktionen statt.

Versuch 35

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin bei -60°C in Toluol im Molverhältnis 1:2.

Durchführung: Eine Lösung von 4 ml (3.2 g/32 mMol) Cyclohexylamin in 50 ml absolutem Toluol wurde auf -60°C gekühlt, und unter Rühren innerhalb von 45 Minuten zu der auf die gleiche Temperatur gebrachten Lösung von 2 ml (3.6 g/16 mMol) Disulfurylchlorid in 50 ml Toluol getropft. Es trat Niederschlagsbildung, sowie Grünfärbung auf. Anschließend wurde noch drei Stunden weitergerührt, bis die Temperatur auf Zimmertemperatur angestiegen war. Der Stickstoff wurde wieder durch Natronlauge geleitet. Dabei wurde gefunden:

84 mg Schwefeldioxyd aber kein Chlorid (nach Verkochen mit 30proz. Wasserstoffperoxyd). Der Niederschlag wurde an der G3-Fritte abgesaugt mit Toluol gewaschen und fünf Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 3.6 g (bezogen auf reines Chlorsulfonsäure-Salz 90% d. Th.)
Eigenschaften: Etwas hygroskopisch, Smp. unsauber beginnt bei 130°C, entwickelt an der Luft Chlorwasserstoff, reagiert mit Wasser und ist vollkommen darin löslich.

Analysen:

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 295.6 mg
13.5 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung ≙ 16.2% Cl (Theorie 16.5%)

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 428.8 mg
Auswaage: 423.6 mg $BaSO_4$ ≙ 13.6% S (Theorie 14.9%)

Beim Liegenlassen an der Luft entstand in 90proz. Ausbeute reines saures Cyclohexylammoniumsalz der Schwefelsäure. $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$.
Der Schmelzpunkt betrug nach dem Umkristallisieren 118-119°C und stimmte genau mit dem für diese Verbindung in früheren Versuchen gefundenen überein.

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abziehen des Toluols an der Kolonne (es war darin Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff nachweisbar) verblieb als Rückstand ca. 1 g symmetrisches Dicyclohexylsulfamid $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$; außerdem trat ein zu Tränen reizender Geruch auf, was auf die mögliche Bildung eines Sulfamids schließen ließe. In unserem Falle müßte es sich um das Cyclohexylsulfamidsäurechlorid handeln $C_6H_{11}NHSO_2Cl$.

Ergebnis: Disulfurylchlorid und Cyclohexylamin ergeben bei der Umsetzung im Verhältnis 1:2 bei tiefer Temperatur in einer Ausbeute von 50% Cyclohexylamin-Chlorsulfonat, etwas Cyclohexylaminhydrochlorid und symmetrisches Dicyclohexylsulfamid.
Als nächstes sollte in größeren Ansätzen gearbeitet werden.

Versuch 36

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 1:2.

Durchführung: Zu einer Lösung von 10 ml (18 g/80 mMol) Disulfurylchlorid in 150 ml Benzol wurde bei +2°C eine Lösung von 20 ml (16g/160 mMol) Cyclohexylamin in 100 ml absolutem Benzol unter Rühren innerhalb von zwei Stunden zugetropft.
Nach einigen Tropfen entstand Grünfärbung und Niederschlagsbildung. Die entstandenen Gase wurden mit Stickstoff durch Natronlauge geleitet.

Gefundene Menge Schwefeldioxyd = 510 mg
Gefundene Menge Chlorwasserstoff = 390 mg
Der Sulfatnachweis verlief negativ, d.h. es wurde mit dem Stickstoff kein Sulfurylchlorid übergetrieben.
Der Niederschlag wurde noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt und dann unter Stickstoff abgesaugt und an der Luft getrocknet.
Eigenschaften: Vollkommen wasserlöslich, entwickelte an der Luft Chlorwasserstoff. Die Substanz wurde solange an der Luft liegen gelassen, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar war. Anschließend wurde sie über Kalilauge zur Entfernung der letzten Reste anhaftenden Chlorwasserstoffs im Vakuum-Exsikkator getrocknet.
Ausbeute 11.0 g
Eigenschaften: Vollkommen wasserlöslich (p_H = 2), enthält etwas Chlorid
Analyse:

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 305.0 mg
2.4 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung $\hat{=}$ 2.8% Cl = 10.8% Cyclohexylaminhydrochlorid.
Der Niederschlag bestand demzufolge aus 90% $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$ (entstanden aus dem Cyclohexylamin-Chlorsulfonat) und 10% $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$.
Aufarbeitung des Filtrats:
Das Benzol wurde bei Zimmertemperatur an der Kolonne bei 90-100°C abdestilliert. Dabei entwich das zum Teil in Benzol lösliche Schwefeldioxyd, sowie Chlorwasserstoff. Bei einem vollständigen Zerfall des Disulfurylchlorids in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd wäre zu erwarten gewesen, daß Sulfurylchlorid als Vorlauf auftreten würde. Bis 78°C gingen nur einige Tropfen über. Sie waren weder Sulfurylchlorid noch ein Sulfamidsäurechlorid. Das restliche Benzol ging konstant bei 80°C über. Der Rückstand war etwas schmierig und hatte einen zu Tränen reizenden Geruch. Er wurde 12 Stunden mit absolutem Äther extrahiert. Nach Abziehen des Äthers verblieben als Rückstand geringe Mengen des in Äther etwas löslichen symmetrischen Dicyclohexylsulfamids. Ein Cyclohexylsulfamid, das aller Wahrscheinlichkeit gut löslich in organischen Lösungsmitteln wäre, wurde nicht gefunden. Die ätherunlösliche Substanz ergab nach Reinigung mit kochendem Wasser 5.0 g reines symmetrisches Dicyclohexylsulfamid $(C_6H_{11}NH)_2SO_2$.

Versuch 37

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin bei -60°C in Toluol im Molverhältnis 1:2

Durchführung: Es wurde der gleiche Ansatz wie in Versuch 36 eingesetzt. Die Zutropfdauer betrug zwei Stunden. Beide Substanzen wurden in ca. 150 ml absolutem Toluol gelöst. Unterhalb -60°C wurde die Cyclohexylamin-Toluol-Lösung fest. Nachdem alles zugetropft war, wurde noch 4-5 Stunden bei -60°C weitergerührt und anschließend zwei Stunden bei Zimmertemperatur. Der Stickstoff wurde durch Natronlauge geleitet.

Gefundene Menge Schwefeldioxyd = 422 mg

Gefundene Menge Chlorwasserstoff = 0 (nach Verkochen mit 30proz. Wasserstoffperoxyd).

Der Niederschlag wurde an der G3-Fritte abgesaugt und dann an der Luft liegengelassen.

Ausbeute 16.0 g (93% d. Th. bezogen auf reines Cyclohexylamin-Chlorsulfonat).

Eigenschaften: Vollkommen wasserlöslich (p_H = 2) und alkohollöslich, enthält etwas Chlorid.

Analyse:

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 313.0 mg

2.4 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung $\hat{=}$ 2.7% Cl = 10.5% Cyclohexylaminhydrochlorid.

Der Niederschlag bestand wiederum aus 90% $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$ und 10% $C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$.

Aufarbeitung des Filtrats:

Das Toluol wurde unter Normaldruck an der Kolonne abdestilliert. (Hier war Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff nachweisbar.) Sämtliches Toluol ging bei 108°C über. Es war kein Vorlauf von Sulfamidsäurechlorid oder Sulfurylchlorid zu finden.

Der Rückstand war eine gelbbraune Flüssigkeit, die von Niederschlag durchsetzt war. Der gesamte Rückstand wurde 12 Stunden mit Äther extrahiert. Als ätherunlösliche Substanz verblieben 3.0 g symmetrisches Dicyclohexylsulfamid. Nach Abziehen des Äthers blieb eine Flüssigkeit, sowie ein Festkörper zurück.

Die Flüssigkeit erwies sich nach der fraktionierten Destillation als 1.5 g Benzylchlorid, das durch Seitenkettenchlorierung des Toluols entstanden ist.

Eigenschaften: Sdp./12 Torr = 69-70°C, unlöslich in kaltem Wasser, gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Lit.: Sdp./12 Torr = 70°C
Der Festkörper war 1.5 symmetrisches Dicyclohexylsulfamid.

Ergebnis: Die Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin bei -60°C, die über das Cyclohexylsulfamid als Zwischenstufe teilweise verlaufen dürfte, führte infolge des Weiterreagierens dieser Verbindung nur zur Isolierung des Sulfamids.

Versuch 38

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin bei -60°C in n-Pentan im Molverhältnis 1:2.

Durchführung: Der Ansatz und die Versuchsbedingungen waren genau die gleichen wie in Versuch 37. Schwefeldioxyd- und Chlorentwicklung waren auch hier zu beobachten. Der Niederschlag wurde an der Luft getrocknet (Entwicklung von Chlorwasserstoff).
Ausbeute 21.0 g
Eigenschaften: Teilweise wasserlöslich (p_H = 1), Substanz enthält etwas Chlorid.

Der Niederschlag bestand aus:

14 g	$C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$
1.5 g	$C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$
5.5 g	$(C_6H_{11}NH)_2SO_2$

Aufarbeitung des Filtrats:
Nach Abdestillieren des n-Pentans bei +40°C an der Kolonne (hier war Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff nachweisbar) verblieb kein Rückstand.

Ergebnis: Auch mit dem gegen Chlorierung resistenteren n-Pentan konnte bei tiefen Temperaturen kein Cyclohexylsulfamidsäurechlorid isoliert werden.

Versuch 39

Zweck: Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Diäthylamin in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 1:2.

Durchführung: 4 ml (7.2 g/32 mMol) Disulfurylchlorid wurden in 50 ml absolutem Benzol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 6.8 ml (5.0 g/64 mMol) Diäthylamin in 50 ml Benzol bei +2°C unter Rühren innerhalb von 90 Minuten getropft. Zunächst entstand Grünfärbung, die nach ca. 45 Minuten verschwand.

Nachdem alles zugetropft war, wurde noch einige Stunden bei +2°C weitergerührt, dabei wurde das zuerst als benzolunlösliches Öl anfallende Chlorsulfonsäure-Salz fest.

Der Stickstoff wurde durch Natronlauge geleitet:

Gefundene Menge Schwefeldioxyd = 315 mg; Chloridnachweis nach Verkochen mit 30proz. Wasserstoffperoxyd negativ.

Das Diäthylamin-Chlorsulfonat wurde an der G3-Fritte abgesaugt, mit Benzol gewaschen und am Ölpumpen-Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet.

Ausbeute 4.5 g (86% d. Th.)

Eigenschaften: Reagiert mit Wasser, entwickelt an der Luft Chlorwasserstoff, sehr hygroskopisch.

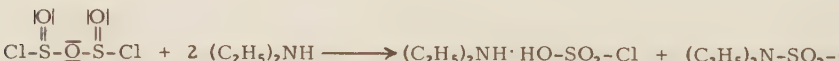
Aufarbeitung des Filtrats:

Das Benzol wurde bei Normaldruck an der Kolonne abdestilliert. (Schwefeldioxydnachweis eindeutig, Chloridnachweis sehr schwach.) Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen in Äther aufgenommen und nach Abziehen des Äthers destilliert.

Ausbeute 2.8 g (50% d. Th.)

Eigenschaften: Sdp. = 98°C bei 15 Torr, Flüssigkeit von stechendem zu Tränen reizendem Geruch, unlöslich in Wasser, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Meine Daten stimmten mit den in der Literatur für Diäthylsulfamidsäurechlorid $(C_2H_5)_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl$ angegebenen genau überein.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Diäthylamin bei +2°C im Verhältnis 1:2 konnte neben dem teilweisen Zerfall des Disulfurylchlorids in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd folgender Reaktionsschritt nachgewiesen werden:



$$Cl\text{-}S(=O)_2\text{-}O\text{-}S(=O)_2\text{-}Cl + 2\,(C_2H_5)_2NH \longrightarrow (C_2H_5)_2NH\cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + (C_2H_5)_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl$$

7. Umsetzung von Disulfurylchlorid mit silyl-substituierten Amiden

Versuch 40

Zweck: Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Disulfurylchlorid in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 2:1.

Durchführung: 5.9 g (32 mMol) Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid wurden bei Zimmertemperatur solange in 150 ml absolutem Benzol gerührt, bis alles gelöst war. Anschließend wurde auf +2°C gekühlt und eine Lösung von 2 ml (3.6 g/16 mMol) Disulfurylchlorid in 50 ml Benzol unter Rühren innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Nachdem ca. $\frac{1}{3}$ des Säurechlorids zugegeben war, trat leichte Gelbgrünfärbung auf. Eine deutliche Niederschlagsbildung war nicht zu erkennen. Es bildete sich eine schleimige Trübung. Zur besseren Umsetzung wurde noch einige Stunden weitergerührt und der Stickstoff durch Natronlauge geleitet:

Gefundene Menge Schwefeldioxyd = 145 mg. Chloridnachweis negativ.

Der Niederschlag wurde an der G3-Fritte abgesaugt (äußerst schlecht abfiltrierbar) und vier Stunden am Ölpumpen-Vakuum getrocknet.

Ausbeute 6.5 g

Eigenschaften: Reagiert mit Wasser (p_H = 3-4), hygroskopisch, an der Luft leichte Gelbfärbung, Sulfatnachweis positiv, schwacher Jodverbrauch, Chloridnachweis nach Verkochen mit 30proz. Wasserstoffperoxyd positiv. Eine Trennung vom Kochsalz durch Sublimieren ging nicht. Umkristallisationsversuche aus Petroläther, Acetonitril, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol führten zu keinem Erfolg. Durch weiteres Trocknen an der Ölpumpe konnte das anhaftende Schwefeldioxyd vollständig entfernt werden.

Analysen

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 122.0 mg
Auswaage: 114.4 mg $BaSO_4$ ≙ 12.8% S

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 101.0 mg
2.3 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung
% Cl: 8.1

(WURZSCHMITT)

Einwaage: 61.3 mg
Auswaage: 24.0 mg AgCl
% Cl: 8.0

Natrium:

Einwaage: 165.4 mg
Auswaage: 102.0 mg Na_2SO_4 ≙ 20.0% Na

Silizium: (WURZSCHMITT)

Einwaage: 134.4 mg
Auswaage: 18.0 mg SiO_2 ≙ 6.3% Si.

Der Chloridwert ergab umgerechnet auf Kochsalz 13.2%.
Für die Restsubstanz ergaben sich folgende Analysenwerte:
S = 14.7%, Si = 7.3%, Na = 14.8%
Aufarbeitung des Filtrats:
Das Benzol wurde an der Kolonne abdestilliert, dabei ging bis zum Siedepunkt des Benzols einige Tropfen eines Vorlaufs von nicht einheitlichem Siedepunkt über. Auf Grund des IR-Spektrums konnte hier Trimethylchlorsilan nachgewiesen werden. (Quantitativ konnte es nicht erfaßt werden, zu wenig.) Das Benzol ging konstant bei +80°C über. Der Rückstand wurde vier Stunden am Ölpumpen-Vakuum getrocknet. In der Kühlfalle konnte etwas Schwefeltrioxyd und Spuren Hexamethyldisilazan (IR-Spektrum) nachgewiesen werden. Der Rückstand waren 2.1 g mit folgenden Eigenschaften:
Bis 250°C und 2 Torr konnte kein Schmelzen oder Sublimieren beobachtet werden, die Substanz sinterte zusammen, reagiert mit Wasser (p_H = 4-5), Sulfatnachweis positiv, kein Jodverbrauch.
Analysen:

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 170.5 mg
Auswaage: 110.0 mg $BaSO_4$ ≙ 8.9% S

Chlorid: (WURZSCHMITT)

Einwaage: 94.0 mg
Auswaage: 23.5 mg AgCl ≙ 6.2% Cl
Nach MOHR wurde kein Chlorid gefunden.

Natrium:

Einwaage: 127.0 mg
Auswaage: 58.5 mg Na_2SO_4 ≙ 14.9% Na

Silizium: (WURZSCHMITT)

Einwaage: 89.4 mg
Auswaage: 15.9 mg SiO_2 ≙ 8.3% Si
Es ergab sich somit für die unbekannten Verbindungen:
S = 8.9%, Cl = 6.2%, Na = 14.9%, Si = 8.3%

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Disulfurylchlorid fand ebenfalls wieder ein Zerfall des Säurechlorids in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd statt. Die weiteren Folgereaktionen waren, wie die

Analysenwerte zeigen äußerst unübersichtlich. Neben einer teilweisen heterolytischen Spaltung des Natrium-Salzes dürfte auch eine Addition von Schwefeltrioxyd stattgefunden haben. Sämtliche dabei als Salze anfallende Verbindungen konnten nicht voneinander getrennt werden. Eine Umsetzung bei -30°C in absolutem Toluol führte zu einem ähnlichen Ergebnis.

Versuch 41

Zweck: Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Schwefeltrioxyd in Xylol bei -30°C.

Durchführung: 1.8 g (10 mMol) Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid wurden in 70 ml absolutem Benzol gelöst, und dann auf -30°C gekühlt (hier fiel wieder ein Teil des Salzes aus). In diese Lösung wurde aus Oleum Schwefeltrioxyd unter kräftigem Rühren eindestilliert. Es fand stürmische Reaktion statt. Nachdem ca. 15 Tropfen (~1 g) Schwefeltrioxyd zugegeben waren, wurde noch zwei Stunden bei -30°C weitergerührt und dann bei Zimmertemperatur vom Niederschlag an der G3-Fritte abgesaugt; er wurde mehrmals mit Xylol gewaschen und vier Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute 1.6 g
Eigenschaften: Reagiert neutral, hygroskopisch, wird an der Luft leicht gelb.
Schwefelanalyse: (Hydrolyse)

Einwaage: 273.0 mg
Auswaage: 81.7 mg $BaSO_4$ ≙ 4.1% S
Im Filtrat wurde noch unumgesetztes Ausgangsmaterial gefunden.

Ergebnis: Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid ergab in Xylol mit Schwefeltrioxyd nicht das erwartete Natriumsalz der NN'-bis-trimethyl-silyl-amidosulfonsäure. Es fand Reaktion mit dem Lösungsmittel statt. Eine tiefere Temperatur ist wegen des Schmelzpunktes von Xylol nicht möglich. Gute Lösungsmittel für Schwefeltrioxyd, wie z.B. Chloroform, 1.2-Dichloräthan und flüssiges Schwefeldioxyd schieden deshalb aus, weil Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit ihnen reagierte.

Versuch 42

Zweck: Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Schwefeltrioxyd bei -60°C ohne Lösungmittel.

Durchführung: 1.5 g Natriumsalz wurden in einem Zweihalskolben vorgelegt, und langsam unter kräftigem Rühren innerhalb von zwei Stunden Schwefeltrioxyd mittels Überleiten von Stickstoff aufkondensiert. Die Reaktion verlief ruhig; nach einer Stunde wurde die Oberfläche des Reaktionsgutes so fest, daß nicht mehr weitergerührt werden konnte. Das Reaktionsprodukt (die Reaktion war eine Oberflächenreaktion) wurde zur Entfernung des unumgesetzten Natriumsalzes mit Benzol eine Stunde lang gerührt und dann an der G3-Fritte abgesaugt, mit Benzol gewaschen und zwei Stunden an der Ölpumpe getrocknet.
Ausbeute 0.6 g
Eigenschaften: Reagiert mit Wasser (p_H = 4-5), hygroskopisch.
Analysen:

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 107.2 mg
Auswaage: 111.0 mg $BaSO_4$ ≙ 14.2% S
Nach weiterem Trocknen von 17 Stunden an der Ölpumpe betrug die Schwefelanalyse 12.1%. In der Kühlfalle war Schwefeltrioxyd nachweisbar.

Natrium:

Einwaage: 169.0 mg
Auswaage: 107.0 mg Na_2SO_4 ≙ 20.5% Na
Das Filtrat enthielt unumgesetztes Natriumsalz.

Ergebnis: Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid ergab bei -60°C mit Schwefeltrioxyd nicht das erwünschte Amidosulfonsäure-Salz als reine Verbindung. Auf Grund der Analysenwerte ($(CH_3Si)_2NSO_3Na$, S = 12.2% und Na = 8.8%) könnte es nur im Gemisch mit anderen Verbindungen vorliegen, deren Abtrennung nicht möglich war.

Versuch 43

Zweck: Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Sulfurylchlorid in Benzol bei +2°C im Molverhältnis 2:1.

Durchführung: 3.6 g (20 mMol) Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid wurden in 100 ml absolutem Benzol gelöst. Dazu wurde bei +2°C eine Lösung von 0.8 ml (1.35 g/10 mMol) Sulfurylchlorid in 30 ml Benzol unter Rühren innerhalb einer Stunde getropft. Es entstand schwache Gelbgrünfärbung und Abscheidung eines schleimigen Niederschlages. Zur vollständigen Umsetzung wurde noch mehrere

Stunden bei +2°C weitergerührt. Der Niederschlag, welcher schlecht filtrierbar war, wurde an der G3-Fritte abgesaugt und vier Stunden am Ölpumpen-Vakuum getrocknet.

Ausbeute 2.8 g

Eigenschaften: Reagiert mit Wasser (p_H = 7), etwas hygroskopisch, Chlorid- und Sulfatnachweis verliefen positiv. Eine Trennung vom Kochsalz durch Sublimieren oder Umkristallisieren war nicht möglich.

Analysen:

Schwefel: (Hydrolyse)

Einwaage: 123.8 mg
Auswaage: 45.0 mg $BaSO_4$ ≙ 5.0% S

Natrium:

Einwaage: 141.4 mg
Auswaage: 113.6 mg Na_2SO_4 ≙ 26.2 Na

Chlorid: (MOHR)

Einwaage: 153.5 mg
12.6 ml Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$-Lösung
% Cl 29.2

(WURZSCHMITT)

Einwaage: 98.0 mg
Auswaage: 114.5 mg AgCl
% Cl 29.1

Silizium: (WURZSCHMITT)

Einwaage: 128.0 mg
Auswaage: 22.5 mg SiO_2 ≙ 8.2% Si

Der Chloridwert ergab auf Kochsalz umgerechnet 48.0%

Für die Restsubstanz ergaben sich folgende Analysenwerte:
S = 9.6%, Si = 15.9%, Na = 7.3%

Aufarbeitung des Filtrats:

Das Benzol wurde an der Kolonne abdestilliert. Es gingen einige Tropfen eines nicht konstant siedenden Vorlaufs über. Das IR-Spektrum zeigt ziemlich eindeutig das Vorhandensein von Trimethylchlorsilan. Eine quantitative Isolierung war nicht möglich (zu wenig). Das restliche Benzol wurde bei +80°C abdestilliert. Als Rückstand verblieb eine gelbgefärbte Flüssigkeit. Aus ihr konnte durch Weiteraufarbeiten etwas Hexamethyldisilazan (IR-Spektrum stimmte gut mit reinem Silazan überein), das mit Spuren Chlorbenzol verunreinigt war gewonnen werden. Als fester Rückstand verblieben geringe Mengen Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid, sowie einige Kristalle von $(CH_3)_3SiN(H)-SO_2-N(H)Si(CH_3)_3$.

Smp. 102-104°C, Lit.: Smp. 104-105°C.

Ergebnis: Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid ergab bei der Umsetzung mit Sulfurylchlorid teilweise heterolytische Spaltung. Genauere Untersuchungen werden noch durchgeführt.

D. Zusammenfassung

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, das Verhalten von Dimethylsulfamidsäurechlorid gegenüber Natriumsulfid, sowie das von Disulfurylchlorid gegenüber primären und sekundären aliphatischen und aromatischen Aminhydrochloriden und Aminen zu untersuchen.

Bei der Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit Natriumsulfid ist die Entstehung eines NN'-Dimethyl-Diamids der Trithionsäure zu erwarten:

$$2\ (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}Cl\ +\ Na_2S \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}SO_2N(CH_3)_2\ +\ 2\ NaCl.$$

Setzt man eine methanolische Lösung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit wasserhaltigem Natriumsulfid ($Na_2S \cdot 9\ H_2O$) in Methanol um, so entsteht als Endprodukt der Reaktion das Dimethylammonium-Salz der Trithionsäure wie folgt:

intermediär bildet sich das substituierte Diamid der Trithionsäure:

$$2\ (CH_3)_2NSO_2Cl + Na_2S \cdot 9\ H_2O \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}SO_2N(CH_3)_2 + 2\ NaCl + 9\ H_2O,$$

dessen Schwefel-Stickstoff-Bindung sofort vom Wasser unter Bildung von Dimethylamin und Trithionsäure gespalten wird.

$$\underset{\text{HOH}}{(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}}\underset{\text{HOH}}{SO_2N(CH_3)_2} \longrightarrow 2\ (CH_3)_2NH\ +\ H_2S_3O_6$$

Letztere Verbindungen bilden dann miteinander das erwähnte Salz:

$$2\ (CH_3)_2NH\ +\ H_2S_3O_6 \longrightarrow [(CH_3)_2NH]_2 \cdot H_2S_3O_6.$$

Die Umsetzung von Dimethylsulfamidsäurechlorid mit Natriumsulfid, das genau zwei Mol Wasser enthält, erbrachte die gleichen Ergebnisse:

$$2\ (CH_3)_2NSO_2Cl\ +\ Na_2S \cdot 2\ H_2O \longrightarrow [(CH_3)_2NH]_2 \cdot H_2S_3O_6\ +\ 2\ NaCl$$

Geht man von wasserhaltigem zu wasserfreiem Natriumsulfid über, so konnten Schwefel, Schwefeldioxid und Tetramethylsulfamid als Zersetzungsprodukte des thermisch instabilen NN'-Dimethyl-Diamids der Trithionsäure erhalten werden.

$$2\ (CH_3)_2NSO_2Cl\ +\ Na_2S \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}SO_2N(CH_3)_2,$$

$$(CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)_2\ +\ SO_2\ +\ S.$$

Es erweist sich dabei als günstig, die alkalische Komponente, d.h. das Natriumsulfid vorzulegen, und das Säurechlorid zuzutropfen.
Eine Herabsetzung der Temperatur auf -40°C führt einerseits zu geringerer Umsetzung, andererseits sind auch bei dieser Temperatur nur die bereits erwähnten Zersetzungsprodukte zu erhalten.

Setzt man Dimethylsulfamidsäurechlorid mit Chlorsulfonsäure um, so ist keine Reaktion zu beobachten, die auf die Entstehung eines substituierten Disulfamidsäurechlorids schließen läßt:

$$(CH_3)_2NSO_2Cl + HO\text{-}SO_2\text{-}Cl \not\longrightarrow (CH_3)_2N\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Cl + HCl.$$

Auch die zweite Bildungsmöglichkeit, die Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Aminhydrochloriden, führt nicht zu den gewünschten Disulfamidsäurechloriden, sondern das Disulfurylchlorid wirkt sulfurierend auf die Hydrochloride ein:

$$R_2NH\cdot HCl + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow R_2NH\cdot HCl\cdot SO_3 + SO_2 + Cl_2$$

Die Versuche wurden mit Dimethylamin-, Diäthylamin- und Cyclohexylaminhydrochlorid in wasserfreiem Benzol, Äther und Chloroform (hier war ein homogenes Arbeiten möglich!) bei Zimmertemperatur, sowie bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Es entstand in allen Fällen in guter Ausbeute das entsprechende Chlorsulfonsäure-Salz, dessen Existenz durch Umsetzung mit absolutem Alkohol zum Alkylschwefelsäure-Salz bewiesen wurde:

$$R_2NH\cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + HOR \longrightarrow R_2NH\cdot HO\text{-}SO_2\text{-}OR + HCl.$$

Die Beweisführung dieses Reaktionsweges des Disulfurylchlorids wurde noch durch direkte Umsetzung von Aminhydrochloriden mit Schwefeltrioxid bzw. Chlorsulfonsäure erbracht. Es entsteht wieder in guten Ausbeuten das entsprechende Chlorsulfonsäure-Salz:

$$R_2NH\cdot HCl + SO_3 \longrightarrow R_2NH\cdot HCl\cdot SO_3 \longrightarrow R_2NH\cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl,$$

$$HO\text{-}SO_2\text{-}Cl + R_2NH \longrightarrow R_2NH\cdot HO\text{-}SO_2\text{-}Cl.$$

Bei der Umsetzung von Aminen mit Disulfurylchlorid sollte zunächst die Existenz des von HAYEK beschriebenen Di-Sulfanilids nachgeprüft werden:

$$4\ C_6H_5NH_2 + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow C_6H_5NH\text{-}S_2O_5\text{-}NHC_6H_5 + 2\ C_6H_5NH_2\cdot HCl$$

Wir können dieses Ergebnis nicht bestätigen, sondern isolierten an Stelle des Disulfanilids das neutrale Anilin-Salz der Schwefelsäure $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Die Eigenschaften stimmten bis auf den Schmelzpunkt genau mit der von HAYEK beschriebenen Verbindung überein. Analysenwerte bestätigen eindeutig das Vorhandensein von $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Die Entstehung dieser Verbindung ist auf Grund auftretender Redoxreaktionen leicht verständlich.
Eine übersichtliche Umsetzung gelang uns mit dem hydrierten Anilin, dem Cyclohexylamin.
Bringt man einen Überschuß Amin mit einem Mol Säurechlorid zur Reaktion, so ist eine vollständige Ammonolyse der S-O-S-Bindung zu beobachten;

$$6\ C_6H_{11}NH_2 + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow (C_6H_{11}NH)_2SO_2 + C_6H_{11}NH_2 \cdot C_6H_{11}NHSO_3H + 2\ C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$$

Als Nebenreaktion entsteht in geringer Ausbeute das neutrale Cyclohexylammonium-Salz der Schwefelsäure $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$.

Disulfurylchlorid zerfällt teilweise in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxid, das wie folgt weiterreagiert:

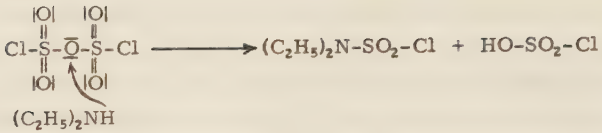
$$SO_3 + 2\ C_6H_{11}NH_2 \longrightarrow (C_6H_{11}NH)_2SO_2 + H_2O.$$

Das Wasser reagiert mit dem Disulfurylchlorid unter Bildung von Schwefelsäure

$$\tfrac{1}{2}\ S_2O_5Cl_2 + \tfrac{3}{2}\ H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl,$$

die sich mit dem Amin zum entsprechenden Salz umsetzt. Dies ist beim Anilinversuch die Hauptreaktion.
Mit Benzylamin können die gleichen Ergebnisse erzielt werden.
Auch bei tiefen Temperaturen ist kein stabiles substituiertes Disulfamid zu erhalten; es erfolgt immer eine ammonolytische Spaltung der S-O-S-Bindung.
Die Umsetzung von Disulfurylchlorid mit Methylanilin und Diphenylamin führt auf Grund der geringen Basizität der genannten Amine nur zu intensiv gefärbten Lösungen, deren Entstehung auf Redoxreaktionen zurückzuführen sind.

Bei der Reaktion von Disulfurylchlorid mit Cyclohexylamin und Diäthylamin im Molverhältnis 1:2 kann gezeigt werden, daß neben einem teilweisen Zerfall des Disulfurylchlorids in Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd, die Hauptreaktion wie folgt verläuft:



Es erfolgt zuerst Spaltung der S-O-S-Bindung, dann weitere Umsetzungen des Sulfamidsäurechlorids (beim Diäthylamin bleibt es auf dieser Stufe stehen) und der Chlorsulfonsäure mit dem jeweiligen Amin.
Der Versuch, silyl-substituierte Disulfamide auf folgendem Weg darzustellen,

$$2\,[(CH_3)_3Si]_2NNa + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2N\text{-}S_2O_5\text{-}N[Si(CH_3)_3]_2 + 2\,NaCl.$$

scheiterte infolge des Zerfalls von Disulfurylchlorid in die bereits erwähnten Produkte.
Die Umsetzung von Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid $[(CH_3)_3Si]_2NNa$ mit Schwefeltrioxyd in heterogener Phase bei tiefer Temperatur führt infolge der Reaktion des Natriumsalzes mit den für Schwefeltrioxyd geeigneten Lösungsmitteln nur zu Redoxreaktionen.
Setzt man Natrium-bis-trimethyl-silyl-amid mit Sulfurylchlorid um, so ist geringe heterolytische Spaltung der Si-N-Bindung zu beobachten:

$$2\,[(CH_3)_3Si]_2NNa + SO_2Cl_2 \longrightarrow 2\,(CH_3)_3SiCl + (CH_3)_3SiN(Na)\text{-}SO_2\text{-}N(Na)Si(CH_3)_3.$$

E. Literaturverzeichnis

1) H. BUNTE B. 7, 646 (1874)

2) P. BAUMGARTEN D. P. 530733 (1930)

3) M. SCHMIDT, A. BAUER u. H. RAMPF Angew. Chem. 70, 399 (1958)

4) O. FOSS Tidsskr. Kjemi Bergv. 6, 6 (1946) und Nörske Vöd. Fork. 15, 119 (1942)

5) O. SCHERER Diplomarbeit Universität München 1960

6) J. W. DÖBEREINER Gilberts Ann. 72, 331 (1822)

7) E. SERTURNER Gilberts Ann. 72, 109 (1822)

8) A. ROSE Pogg. Ann. 38, 117 (1836)

9) A. ROSENSTIEHL Compt. rend. 53, 658 (1861)

10) A. ROSE Ann. d. Phys. und Chem. 44, 291 (1838)

11) P. SCHÜTZENBERGER Compt. rend. 69, 352 (1869)

12) J. PRUDHOMME Compt. rend. 70, 1237 (1870)

13) M. D. KONOWALOW Compt. rend. 96, 1146 (1883)

14) W. PRANTL und P. BORINSKI Z. anorg. allg. Chem. 124, 40 (1909)

15) C. R. SANGER und E. R. RIEGEL Z. anorg. allg. Chem. 76, 79 (1912)

16) K. HEUMANN und P. KÖCHLIN B. 16, 479, 602, 1635 (1883)

17) E. H. ARMSTRONG Chem. News 63, 210 (1891)

18) A. STÄHLER und E. SCHIRM B. 44, 319 (1911)

19) W. STEINKOPF und K. BUCHHEIM B. 54, 2963 (1921)

20) V. GRIGNARD und P. MURET Chem. Zentralblatt 1927 S. 42

21) A. ENGELBRECHT Z. anorg. allg. Chem. 273, 269 (1953)

22) E. HAYEK, A. ENGELBRECHT und F. WAGNER Monatshefte für Chemie 83, 939 (1952)

23) R. APPEL, G. VOIGT und E. H. SADEK Naturwissenschaften 43, 496 (1956)

24) R. APPEL Angew. Chem. 69, 105 (1957)

25) H. A. LEHMANN und G. KEMPKE Z. anorg. allg. Chem. 307, 70 (1960)

26) R. APPEL und G. EISENHAUER Z. anorg. allg. Chem. 310, (1961)

27) R. APPEL und G. EISENHAUER Angew. Chem. 70, 742 (1958)

28) H. LECHNER und T. WEIGEL D. R. P. Chem. Zentralblatt 1927 u. 1931

29) P. BAUMGARTEN B. 62, 821 (1929)

30) R. BEHREND B. 14, 1810 (1881)

31) R. BEHREND B. 15, 1610 (1882)

32) R. BEHREND Liebigs Ann. 222, 116 (1884)

33) K. W. WHEELER und E. F. DEGERING J. Am. chem. Soc. 66, 1242 (1944)

34) D.B.P. 946 710 (1954) Farbf. Bayer Erf. E.STEIN

35) A.ROSE Pogg.Ann. 28, 120 (1826)

36) W.TRAUBE B. 46, 2513 (1913)

37) F.EPHRAIM und M.GUREWITSCH Chem. Zentralblatt 1910 S. 724

38) D.R.P. 64222 I.G. Farbenindustrie Chem. Zentralblatt 1937

39) P.BAUMGARTEN Chemie 55, 115 (1942

40) P.BAUMGARTEN B. 64, 1503 (1931)

41) P.BAUMGARTEN B. 62, 823 (1929)

42) P.BAUMGARTEN u. J.OLSHAUSEN B. 64, 931 (1931)

43) W.TRAUBE B. 23, 1653 (1890); B. 24, 360 (1931)

44) A.TÖHL und F.FRAMM B. 27, 2012 (1894)

45) L.DENIVELLE Bl. (5) 3, 2150 (1936)

46) H.A.STAAB Einführung in die theoretische organische Chemie Verlag Chemie 1959 S. 630-637

47) H.K.HALL J.Am.chem.Soc. 79, 5441 (1957)

48) R.APPEL und W.HUBER Z.anorg.allg.Chem. 275, 338 (1954)

49) H.BEYER Lehrbuch der organischen Chemie S.Hirzel Verlag 1955 S. 377

50) M.BECKE-GOEHRING und G.WUNSCH Ann.d.Chem. 618, 619, 43 (1958)

51) M.SCHÜTZE Angew.Chem. 70, 697 (1958)

52) G.BRAUER Handb.d.präp.anorg.Chem. S. 279

53) G.BRAUER ibid. S. 298

54) E.A.ROBINSON Canadian Journal of Chemistry Bd. 39, 247 (1961)

55) U.WANNAGAT und H.NIEDERPRÜM B. 94, 1540 (1961)

56) R.C.OSTHOFF und S.W.KANTOR Inorg.Synth. 5, 55 (1957)

57) R.O.SAUER und R.H.HASEK J.Am.chem.Soc. 68, 241 (1946)

58) H.LUX Praktikum der quantitativen anorgan. Analyse Verlag J.F.Bergmann 1959 S. 105

59) B.WURZSCHMITT Chemiker Zeitung 74, 356 (1950)

60) G.O.MÜLLER Praktikum der quantitativen chemischen Analyse S.Hirzel Verlag 1957 S. 334

61) G.O.MÜLLER ibid. S. 311

62) R.FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie 93, 94, 321 (1933)

63) H.LUX ibid. S. 84

64) H.LUX ibid. S. 170

Lebenslauf

Am 25. Dezember 1933 wurde ich, Otto Scherer, als Sohn des Staatsbankoberinspektors Karl Scherer und seiner Ehefrau Maria, geb. Zimmermann in Amberg/Obpf. geboren.

1940 trat ich in die Volksschule zu Amberg ein.

Von 1944 bis 1953 besuchte ich die dortige Oberrealschule, an der ich auch mein Abitur ablegte.

Von 1953 bis 1955 studierte ich an der Technischen Hochschule Aachen Eisenhüttenkunde, anschließend wechselte ich zur dortigen chemischen Fakultät über und legte 1957 das Diplom-Chemiker Vorexamen ab. 1957 wechselte ich zur Universität München über und machte 1959 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen.

In der Zeit von Juni 1959 bis Januar 1962 führte ich am Institut für Anorganische Chemie meine Diplom- und Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt durch.